ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1880.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME XXI.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Augustins, 55.

1880

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DÉTERMINATION DE LA HAUTEUR DU MERCURE DANS LE BAROMÈTRE SOUS L'ÉQUATEUR ; AMPLITUDE DES VARIATIONS DIURNES BAROMÉTRIQUES A DIVERSES STATIONS DANS LES CORDILLÈRES

(Extrait);

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les baromètres, construits par Fortin, avaient été comparés au baromètre de l'Observatoire par Arago et Mathieu. Le 22 septembre 1822, ces instruments furent installés à bord du *Patriote,* brick de dix-huit canons, en partance d'Anvers pour l'Amérique méridionale. Après une relâche à l'île de Wight, un combat naval en vue de Tabago, qui amena la prise de la frégate *la Maria-Francisca,* le *Patriote* jeta l'ancre à la Guayra le 22 novembre.

Immédiatement après le débarquement, les baromètres étant établis dans une maison située sur le port, on commença les observations, que M. Arago présenta à l'Académie des Sciences, après les avoir discutées ; j'en reproduis les éléments dans mon Mémoire ; il me suffira d'en donner ici la conclusion : c'est que, si le baromètre de l'Observatoire de Paris eût été transporté à la Guayra et placé à $11^{m},45$ au-dessus du niveau de la mer, le mercure se serait maintenu à une hauteur de $760^{mm},40$.

Les observations furent continuées le jour et la nuit dans

le but d'étudier les variations horaires, si régulières entre les tropiques.

On sait en effet que, dans les régions équinoxiales, le mercure, dans le baromètre, atteint le maximum de hauteur entre 8ʰ et 10ʰ du matin ; qu'il descend ensuite jusque vers 4ʰ de l'après-midi ; qu'il est à la hauteur minima entre 3ʰ et 4ʰ pour remonter jusqu'à 11ʰ du soir, sans arriver toutefois à la hauteur à laquelle il était à 9ʰ du matin ; qu'il s'abaisse enfin jusqu'à 4ʰ du matin, sans tomber aussi bas qu'à 4ʰ du soir ; qu'il recommence alors son évolution. C'est là, du moins, ce qui a lieu généralement.

La découverte d'un phénomène aussi constant, aussi régulier, semblait réservée à celui qui, le premier, porterait un baromètre dans la proximité de l'équateur. Il n'en fut pas ainsi : elle échappa à Richer, envoyé à Cayenne par l'Académie en 1672.

Voici ce qu'on lit dans la relation qu'il a donnée :

« On estoit en peine de savoir si vers l'équateur la hauteur du vif-argent dans les baromètres estoit la même qu'à Paris ou non ; de quoy je me suis éclairé par les observations que j'ai faites en Caïenne pendant une année entière, où j'ai remarqué que sa plus grande hauteur n'a jamais surpassé 27 pouces 1 ligne dans un lieu qui n'estoit élevé au-dessus de la superficie de la mer que de 25 à 30 pieds (¹).

Or Richer est probablement le premier qui ait installé un baromètre entre les tropiques (²).

C'est en 1722 que les variations périodiques horaires furent aperçues dans la Guyane hollandaise, par un obser-

(¹) *Observations astronomiques et physiques, faites en l'isle de Caïenne.*

(²) Ce fut à Cayenne que Richer fit la découverte de l'inégalité de la pesanteur sous les différents parallèles; ses expériences ont été les premiers fondements des théories de Huygens et Newton sur la figure de la Terre (La Condamine, *Voyage sur les Amazones*, p. 200).

vateur dont le nom est resté inconnu. Il en est fait mention dans une Lettre datée de Surinam, dont je crois devoir donner un extrait :

« Le mercure monte ici tous les jours régulièrement depuis 9^h du matin jusqu'à environ 11^h, après quoi il descend jusqu'à 2^h ou 3^h après midi et ensuite revient peu à peu à sa première hauteur ; pendant tous ces changements il ne varie environ que de $\frac{1}{2}$ ligne à $\frac{1}{3}$ de ligne. »

Les académiciens français chargés en 1735 de mesurer les trois premiers degrés du méridien n'avaient certainement aucune connaissance des observations de Surinam. Ils constatèrent dans les Cordillères la régularité des variations barométriques, dont Bouguer et La Condamine attribuent la découverte à Godin.

« Quant au baromètre, dit La Condamine dans l'introduction du *Journal d'un voyage à l'équateur* fait par ordre du roi, sa hauteur moyenne à Quito est de 20 pouces 1 ligne et ses plus grandes variations ne vont pas à $1\frac{1}{2}$ ligne ; elles se font assez régulièrement à des heures réglées. C'est ce que M. Godin a remarqué le premier et ce que j'ai vérifié depuis plus d'un an. Le baromètre, vers 9^h du matin, est à sa plus grande hauteur, et vers 3^h de l'après-midi à la moindre. »

Un baromètre, en 1741, ne causait pas le genre d'embarras qu'il occasionne de nos jours : on remplissait le tube au moment de l'observation ; on exécutait, en réalité, l'expérience de Torricelli : il en résultait nécessairement des pertes de métal. Aussi La Condamine raconte-t-il qu'il ne lui reste plus que fort peu de mercure, celui qu'il avait apporté et que M. Geoffroy avait pris le soin de purifier ayant été perdu pendant six années d'observation sur les montagnes. On se formera une idée des difficultés que les académiciens français rencontraient à chaque pas dans leur expédition quand on saura que dans la ville de Quito, en ayant à sa disposition le laboratoire du Collège

des Jésuites et le concours empressé du frère apothicaire, il fallut à La Condamine un mois d'un travail pénible pour obtenir du mercure en revivifiant du cinabre.

En 1751, Thibaut de Chanvalon vérifia à la Martinique les faits constatés à l'équateur :

« Peu de temps après mon arrivée, dit Thibaut, j'aperçus que le baromètre montait insensiblement pendant toute la matinée, qu'ensuite, après avoir été quelque temps sans mouvement, il commençait à baisser jusqu'au soleil couchant ; alors, après avoir été stationnaire, il remontait aux approches de la nuit jusqu'à 10^{h} du soir. »

C'est à Thibaut de Chanvalon, je crois, que l'on doit la notion de l'imperturbable régularité des variations, et aussi celle d'une certaine relation du phénomène avec le magnétisme. Il s'exprime ainsi :

« Les révolutions les plus considérables de l'atmosphère n'altèrent point cette marche périodique du baromètre, qui coïncide avec celle des variations horaires de la déclinaison magnétique. Au milieu des pluies abondantes, des vents, des orages, le mercure monte ou descend, si c'est son heure de monter ou de descendre, comme si tout était tranquille dans l'air. »

La publication des résultats obtenus par les académiciens français ne pouvait manquer d'attirer l'attention du monde savant sur le phénomène des variations barométriques. Dès 1761, l'illustre botaniste Celestino Mutis, dont Linnæus disait : *Jure merito botanicorum in America princeps salutatur,* commençait à Santa Fé de Bogota des observations météorologiques qu'il continua pendant quarante années, sans en être distrait par les immenses travaux auxquels l'astreignit la flore de la Nouvelle-Grenade, œuvre de toute une existence, qu'il aurait eu la douleur de voir dispersée, s'il eût assez vécu pour assister aux discordes civiles qui ensanglantèrent l'Amérique espagnole.

Ce n'est pas sans éprouver une vive émotion que je me trouvai dans l'observatoire de Bogota, construit par Mutis, au milieu des débris de magnifiques instruments qu'une soldatesque égarée venait de détruire. Parmi ces ruines, on voyait une pendule de Graham, un quart de cercle de Bird, des télescopes à réflexion dont s'étaient servis Bouguer, La Condamine, Godin, et que Caldas avait rapportés de Quito comme de précieuses reliques.

Celestino Mutis signala le premier avec netteté l'heure de l'abaissement du mercure avant le lever du soleil, ou, si l'on veut, la variation nocturne. A Bogota, la nuit, la hauteur maxima de la colonne mercurielle a lieu vers 11^h du soir, la hauteur minima entre 3^h et 4^h du matin. J'ai ramassé dans les papiers épars sur le parquet de la salle méridienne des documents intéressants, dont j'ai pu assurer la conservation en m'opposant à ce qu'on les employât à la confection des cartouches. C'était un volumineux Journal météorologique, des Lettres de Linnæus et d'Adanson, une Correspondance des religieuses du couvent de Santa Clara, dont Mutis, entré dans les ordres en 1772, était devenu le directeur spirituel. Ces Lettres témoignaient d'une grande exaltation mystique; elles contenaient des confessions écrites, et pour cette raison je les brûlai.

Enfin j'eus le bonheur de rencontrer une page détachée d'un Journal de Mutis, où se trouve consignée la découverte des variations nocturnes. On y voit qu'après deux années d'indécision Mutis admit définitivement que l'abaissement du mercure dans le tube quelques heures avant le lever du soleil est bien réel. L'article est intitulé *Nota importante sobre el barometro*. J'en donne une traduction dans mon Mémoire.

Le phénomène des variations périodiques diurnes était dès lors constaté dans sa généralité, grâce à l'anonyme de Surinam, à Godin, à Mutis. Comme cela est arrivé plus

d'une fois dans les sciences, un fait important avait été découvert avec des instruments imparfaits, mais placés entre les mains d'hommes doués d'une intelligence supérieure.

A partir de 1784, les observations barométriques se multiplièrent. Lamanon et Mongez, compagnons de l'infortuné Lapérouse, suivirent d'heure en heure la marche du baromètre sur l'océan Atlantique. Trail, Farquhar, Pearce, Balfour publièrent en 1795 des observations recueillies à Calcutta.

En 1799, Humboldt commençait à Cumana les recherches qu'il continua pendant son séjour en Amérique. C'est de la publication de ces documents, si précieux pour l'histoire de l'atmosphère, que date la forte impulsion donnée à l'étude du phénomène des variations périodiques. Ce sont, en effet, les observations de Humboldt qui ont provoqué celles de Horsburgh sur les côtes de la Chine, du capitaine Kater dans les plaines élevées du Mysore, de Langsdorff et Horner pendant le voyage du capitaine Krusenstern, d'Eschwege au Brésil, du capitaine Freycinet sur l'océan Pacifique, de Simonoff dans l'hémisphère austral, du capitaine Sabine sur les côtes occidentales de l'Afrique, de Claude Gay au Chili, de Tessan pendant l'expédition de la frégate *la Vénus,* du capitaine Duperrey, commandant la *Coquille,* dans son voyage autour du monde, campagne de trente et un mois et treize jours durant laquelle la corvette, après avoir parcouru 25 000 lieues, est revenue à son point de départ sans avoir perdu un seul homme, sans malades, sans avaries.

La variation horaire dans la pression ne serait pas, paraît-il, l'unique phénomène périodique accompli dans l'atmosphère ; déjà j'ai rappelé que Thibaut de Chanvalon avait annoncé qu'elle coïncidait avec les changements qu'éprouve la déclinaison de l'aiguille aimantée dans le cours de la journée, fait confirmé depuis par Hansteen,

ainsi que les variations diurnes de l'intensité du magnétisme. Récemment encore, en 1868, le P. Aguilar, de la Compagnie de Jésus, comparait à Quito la marche parallèle de la déclinaison et celle du baromètre, en faisant remarquer toutefois cette différence que le baromètre a un minimum nocturne qu'on ne retrouve pas pour l'aiguille aimantée, presque toujours immobile pendant la nuit; ajoutons que, l'amplitude des oscillations de la colonne de mercure étant généralement très faible, il y aurait encore là une certaine analogie entre les mouvements barométriques et les fluctuations magnétiques.

Il ne reste plus de doute, aujourd'hui, sur les variations dans l'intensité de l'électricité de l'air. Dès 1830, Arago à Paris, Quetelet à Bruxelles déterminèrent quelles en étaient les heures du maximum et du minimum; les recherches prolongées dues à M. Dirt, de l'Observatoire de Kew, les établiraient ainsi :

Tension électrique.

Maximum de jour à	10h	du matin.
Minimum de jour à........	4	de l'après-midi.
Maximum de nuit à........	10	du soir.
Minimum de nuit à........	2	du matin.

Quelques météorologistes inclinent à croire que l'état hygrométrique de l'air varie aussi dans le cours de la journée. Jusqu'à présent, cette opinion ne me paraît pas suffisamment justifiée. En consultant les nombreuses observations consignées dans mon Mémoire, on voit bien que, par un temps serein, l'air est surtout chargé d'humidité vers le lever du soleil, et qu'il devient plus sec à mesure que la température augmente; à la tombée de la nuit, l'hygromètre marque à peu près le même degré qu'au commencement de la journée.

J'ai été étonné, comme l'avait été de Humboldt, de la forte proportion de vapeur que l'on trouve dans l'atmo-

sphère des tropiques, même dans les stations les plus élevées. Par exemple, un hygromètre de Saussure, parfaitement réglé, transporté des rives de la mer du Sud à une altitude de 6000^m, n'a presque pas varié dans ses indications. Sur les neiges perpétuelles, l'instrument marqua 86°, la température étant de + 6°. Cela est certainement dû à cette circonstance que, en s'élevant dans les montagnes par un temps calme, on reste dans une couche d'air reposant sur un sol plus ou moins humide ; on constate alors l'état hygrométrique de cette zone inférieure et nullement celui qu'on trouverait à quelques mètres au-dessus de l'observateur.

Cependant l'atmosphère est évidemment moins chargée d'humidité dans les hautes régions qu'au niveau des mers ; aussi, sur les plateaux des Andes, quand elle est violemment agitée, l'hygromètre y signale quelquefois une grande sécheresse, à ce point que dans les plaines de Bogota je l'ai vu marquer, momentanément il est vrai, 26°.

C'est seulement par des observations hygrométriques exécutées pendant des ascensions en ballon que l'on décidera si réellement la quantité de vapeur contenue dans l'air est sujette à des variations périodiques.

J'ai rassemblé dans mon Mémoire les observations, la plupart inédites, exécutées, de concert avec M. de Rivero, entre le 10e degré de latitude nord et le 5e degré de latitude australe, dans la chaîne du littoral de Venezuela, au milieu des plaines du Meta et de l'Orénoque, dans les Cordillères orientale et centrale, dans les vallées de la Magdalena, du Cauca, et continuées, durant mon séjour à l'équateur, depuis l'océan Pacifique jusqu'à une hauteur de 4000^m à 5000^m. J'ai eu soin de mettre en regard, comme termes de comparaison, les résultats dus à d'autres voyageurs.

Observations faites à la Guayra, à 11m,45 au-dessus du niveau de la mer.

Longitude O., 69°30′; latitude N., 10°35′; température moyenne, 27°,6.

Hauteurs barométriques maxima et minima de jour.

Baromètre ramené à 0°.

Dates 1822.		Heure du maximum.	Hauteur du maximum.	Heure du minimum.	Hauteur du minimum.	Variations barométriques.
		h	mm	h	mm	mm
Nov.	23	10 mat..	761,01	4 soir.	758,47	2,54
	24	10	761,24	4	758,81	2,43
	25	9	761,20	3	758,39	2,81
	26	9	760,29	4	757,40	2,89
	27	10	760,12	4	757,75	2,37
	28	9	761,41	4	758,57	2,84
	29	9	761,14	4	758,49	2,65
	30	10	761,00	4	758,58	2,42
Déc.	1	10	760,66	4	758,14	2,52
	6	10	759,52	4h 30m	757,48	2,04
	7	10	761,03	4	758,49	2,54
Moy.		9h 38m	760,78	3h 57m	758,23	2,54

Observations faites durant la nuit.

Dates 1822.		Heures des maxima.	Baromètre à 0°.	Heures des minima.	Baromètre à 0°.	Variations.
			mm		mm	mm
Nov.	23	9h soir	760,48	3h m.	759,21	1,27
	25	11	759,57			
	26	11	759,02			
	27	11	759,57			
	28	11	760,19	3	758,05	1,52
	29	10	760,65	4	759,13	1,06
	30	11	760,29			
Déc.	1	11	759,99			
	6	10	759,45			
	7	11	760,43			

Le nombre de ces observations est insuffisant ; on voit cependant que les trois variations nocturnes, de 11^h à 3^h ou 4^h du matin, ont été inférieures aux variations diurnes. Ainsi :

	Variations de jour.	Variations de nuit.
	mm	mm
Novembre 23-24.....	2,48	1,27
27-28......	2,60	1,52
28-28......	2,74	1,06
Moyenne.	2,60	1,28

Dix observations faites à 4^h et à 11^h du soir donnent pour la variation :

	mm
Moyenne......................	1,76
La plus grande	2,01
La plus petite..................	1,18

	mm
La moyenne des observations diurnes a été.....	2,54
La plus grande..............................	2,89
La plus petite..............................	2,04

Observations faites à Santa Marta par B. Lœwy, en janvier 1848.

Longitude O., 76°35′; latitude N., 11°15′; température moyenne, 27°,9.

Le baromètre à siphon de Bunten avait été comparé à celui de l'Observatoire de Paris.

A Santa Marta, l'instrument était placé sur la plage, à une hauteur qu'on n'a pas indiquée.

Santa Marta, port sur l'Atlantique, située au sud-ouest de la Sierra Nevada de Merida.

Dates.	Heures.	Thermomètre libre.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
		o	mm	
Janvier 20	9^h matin ...	26,5	760,58	
	Midi	28,5	759,58	mm
	3 soir.....	31,0	758,22	2,36
	9 soir.....	26,5	759,98	

Dates.	Heures.	Thermomètre libre.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
	h	o	mm	
Janvier 21	9 matin...	27,0	760,67	
	Midi......	29,0	759,47	mm
	3 soir....	32,0	758,00	2,67
	9 soir....	27,5	759,80	
23	10 matin...	29,0	759,52	

	Moyenne.
	mm
Observations de 9^h du matin.......	760,635
» de 3^h du soir........	758,110
» de midi.............	759,525
Moyenne......	759,423
Variation diurne......	2,525

Observations faites à Cartagena, en 1831,
par M. Joaquin Acosta.

Latitude N., 10°25′; longitude O., 77°50′; température moyenne, 27°,9.

Le baromètre à siphon de Bunten avait été comparé à l'Observatoire de Paris.

A partir du 2 janvier, on observa dans une cabane placée au pied de la Popa, dont l'altitude n'est pas indiquée ; on ne peut, par conséquent, inférer de ces observations la hauteur barométrique au niveau de la mer. Les variations diurnes sont déduites des observations de 9^h du matin et de 3^h de l'après-midi.

Dates 1831.		Baromètre à 0°. 9^h du matin.	Température de l'air.	Baromètre à 0°. 3^h après midi.	Température de l'air.	Variations.
		mm	o	mm	o	mm
Janv.	2	759,9..	27,7	758,1	28,7	1,8
	3	760,8..	25,9	756,0	28,7	4,8
	4	757,7..	26,0	756,6	27,5	1,1
	5	759,6..	27,0	757,0	27,8	2,6
	6	759,5..	26,3	756,9	28,2	2,6
	7	759,9..	26,3	756,5	28,0	3,4

Dates. 1831.		Baromètre à 0° 9h du matin.	Température de l'air.	Baromètre à 0° 3h après midi.	Température de l'air.	Variations.
		mm	°	mm	°	mm
Janv.	8	759,9..	26,8	757,2	28,0	2,7
	9	758,7..	28,5	756,6	30,0	2,1
	10	758,8..	27,0	757,1	29,0	1,7
	11	759,5..	27,0	756,3	29,0	3,2
	12	758,3..	27,0	756,8	28,5	1,5
	13	759,0..	27,0	757,3	29,0	1,6
	14	758,9..	26,8	757,9	29,5	1,0
	15	760,9..	27,3	759,2	28,0	1,7
	17	762,6..	26,0	760,4	27,5	2,2
	18	762,7..	26,0	760,1	27,0	2,6
	19	763,3..	26,0	761,1	26,0	2,2
	21	761,0..	27,0	768,2	29,0	2,8
	22	760,5..	27,0	757,9	29,7	2,6
	23	760,5..	28,2	757,1	27,5	3,4
	25	760,8..	27,3	758,8	28,4	2,0
	26	760,4..	27,6	758,3	29,0	2,1
	27	760,5..	27,0	757,1	29,2	3,4
	28	760,1..	27,5	757,9	28,7	2,2
	29	760,6..	27,0	757,0	29,0	3,6
	30	760,3..	27,0	757,7	29,3	2,6
	31	759,4..	27,0	758,6	28,6	0,8
Févr.	1	760,0..	27,7	757,1	29,0	2,9

	mm
Moyenne des variations diurnes................	2,32
Plus grande variation........................	4,80
Plus petite..................................	0,80

Je rapporterai maintenant quelques observations faites sur les côtes de la mer du Sud.

Observations faites en 1823, *par le capitaine Duperrey, à Payta.*

Latitude S., 5° 6′ ; longitude O., 83° 26′ ; température moyenne, 27°,2.

Ces observations ont été relevées pendant une relâche

de la corvette *la Coquille*. Le baromètre à siphon de Bunten avait été comparé à celui de l'Observatoire de Paris.

La colonne de mercure du Tableau a été réduite à 0°. Le baromètre était placé dans une maison située à l'extrémité occidentale du port et à environ 2^m au-dessus de l'Océan.

Dans une Note que le capitaine Duperrey m'a communiquée, il est dit que, pendant le séjour de la *Coquille* à Payta, les brumes ont été beaucoup moins fréquentes que dans la partie méridionale du Pérou, mais que le ciel a été généralement nuageux durant la nuit sans être parfaitement dégagé dans la journée. C'est à Payta que commence la zone de la côte où les pluies sont extrêmement rares. Les vents de sud-ouest et d'ouest dominaient dans la baie. Payta est à l'extrémité nord du désert de Piura.

Dates 1823.	Heures.	Baromètre à 0°.	Variations.	Températures à l'ombre.	
	h	mm			o
Mars 13	9 ½ mat.	758,98	mm 2,97	minima	24,6
	3 ½ soir..	756,10		maxima	30,0
14	9 ½ mat..	759,14	3,04	minima	25,0
	6 soir..	756,10		maxima	30,5
15	9 mat..	759,69	3,78	minima	25,2
	5 soir..	755,91		maxima	30,6
16	9 ½ mat..	758,92	1,88	minima	25,2
	3 ¾ soir..	757,04		maxima	31,6
	Moyenne......		2,92		

Observations barométriques faites à Payta en 1838 par M. de Tessan pendant le voyage de la frégate la Vénus.

Le baromètre est à 7^m au dessus du niveau de la mer. La colonne de mercure a été ramenée à 0°.

Dates. 1838.		Heures.	Baromètre.	Variations diurnes.
		h	mm	mm
Juin	9	9 matin	759,00	3,30
		4 soir	755,70	
	10	8 matin	761,16	3,90
		4 soir	757,26	
	11	9 matin	761,14	2,62
		3 soir	758,52	
	12	9 matin	760,73	2,93
		4 soir	757,80	
	13	9 matin	760,24	2,90
		3 soir	757,34	
	14	9 matin	759,92	2,47
		5 soir	757,45	
	15	10 matin	761,34	3,40
		4 soir	757,94	
	16	10 matin	761,45	3,11
		4 soir	758,34	
			Moyenne.. ...	3,08

La plus grande variation.......... 3,90
La plus petite.................... 2,47

En 1832, j'avais observé à Payta au premier étage d'une maison placée au bord de la mer.

Le baromètre à niveau constant n'avait pas été comparé à celui de l'Observatoire de Paris.

Payta, en janvier et février 1832.

Dates. 1832.	Heures.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.	Température de l'air à l'ombre.
		mm	mm	°
Janvier 28.	8h matin...	758,42		26,2
	9h15m matin	758,34		26,4
	Midi......	756,25		27,2
	2h soir....	755,48		28,6
	4h soir....	754,70	3,72	28,2
29.	8h30m matin	758,26		26,6
	9h matin...	758,21		26,6
	10h matin...	758,17		27,0
	3h soir....	754,89		30,5
	4h soir.....	754,79	3,47	30,5
30.	8h30m matin	757,94		27,0
	9h matin...	757,74		27,0
	4h soir. ..	754,49	3,45	30,0
31.	7h matin ..	757,99		26,4
	8h matin...	758,21		30,0
	9h matin...	757,95		27,8
	4h soir....	754,52	3,69	27,8
Février 1.	9h15m matin	757,70		27,2
	4h soir....	754,30	3,40	27,2
2.	9h matin...	757,55		27,2
	4h soir....	754,72	2,83	27,7
3.	8h30m matin	758,14		27,0
	10h30m matin	757,26		26,8
	4h soir....	754,70	3,44	30,0
4.	9h matin...	757,81		28,1
	4h soir....	754,03	3,78	30,4
	Variation moyenne.....		3,45	

Moyennes { des maxima........ 757,99
des minima......... 754,53

Différence...... 3,46

Tumaco.

Longitude O., 80°40′; Latitude N., 1°30′; température moyenne, 26°,5.

Port peu important sur l'océan Pacifique.

Le 21 février 1832, j'ai ouvert sur la plage le baromètre dont j'avais fait usage à Payta.

Heures.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
h	mm	o
9 matin...	759,68	26,1
Midi.......	758,73	27,8
4 soir.....	757,97	27,8
Variation diurne..	1,71	

Buenaventura, sur l'océan Pacifique.

Longitude O., 79°30′; latitude N., 3°40′;

Ce port est à l'embouchure du rio Dagua, à 40 milles en ligne directe à l'ouest du faîte de la Cordillère occidentale.

Le 26 février 1832, j'observai le baromètre dans une maison située près de la mer.

Heures.	Baromètre à 0°.	Température de l'air à l'ombre.
h	mm	o
9 matin...	758,41	25,6
4 soir.....	755,77	28,6
Variation diurne...	2,64	

Observations dans la chaîne du littoral de Venezuela et dans les vallées d'Aragua.

Caracas, à la base de la Silla.

Latitude N., 10° 38′; longitude O., 69° 15′; altitude, 936ᵐ;

Observations du 9 au 27 décembre 1822.

Au nord et à 5 ou 6 milles de la côte; au sud, les plaines de Calabozo; température moyenne, 20°,4.

Dates. 1822.	Heures.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
	h	mm	o
Déc. 9..	2 soir..	684,20	»
	4 id...	683,77	24,0
	11 id...	685,18	19,5
10..	9 matin..	686,31	19,5
	10 id...	686,35	22,0
	4 soir..	683,47	25,0
	11 id...	684,72	19,0
11..	10 ½ mat..	686,00	22,5
	1 soir..	684,28	25,0
	2 id...	683,62	25,0
	3 id...	683,52	24,4
	4 id...	683,34	24,5
	5 id...	683,75	23,0
	11 id...	684,49	19,5
12...	9 matin..	686,01	19,8
	10 ½ id...	686,05	21,6
	5 soir...	683,08	24,5
	11 id....	685,20	18,0
13..	9 matin..	686,31	20,0
	3 soir..	683,50	24,0
	4 id...	683,18	23,3
	11 id...	684,77	20,5
14..	10 matin..	685,62	21,0
	5 soir..	683,04	22,0

Dates. 1822.	Heures.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
	h	mm	o
Déc. 14..	11 soir..	684,16	22,0
15..	9 ½ mat..	684,78	22,0
	4 soir..	682,24	25,4
	11 id...	683,89	20,5

Observations faites sur un point plus élevé de la ville.

Dates. 1822.	Heures.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
	h	mm	o
Déc. 23..	4 soir..	682,95	20,7
	5 id...	683,13	20,3
	9 id...	684,58	19,5
	10 id...	684,61	19,3
	11 id...	684,38	19,3
24..	8 matin .	685,24	18,7
	9 id...	685,56	19,8
	9 ½ id...	685,54	20,8
	10 id...	685,48	20,8
	4 soir..	682,33	21,9
	5 id..	682,63	21,0
26..	8 matin..	686,37	19,5
	9 id...	686,58	20,0
	10 id...	686,67	20,9
	11 id...	686,69	20,5
	Midi......	685,75	21,5
	1 soir..	685,39	21,2
	2 id...	684,92	22,5
	3 id...	684,22	22,5
	4 id...	684,22	22,7
	5 id...	684,63	21,3
27..	9 matin..	686,91	20,1
	10 id...	686,91	21,0
	11 id...	686,86	21,5

Hauteurs barométriques maxima et minima.

Dates 1822.	Heures des maxima.	Hauteurs maxima.	Heures des minima.	Hauteurs minima.	Variations barométriques.
	h	mm	h	mm	mm
Déc. 9			4 soir	683,77	
10	10 matin.	686,35	4 id.	683,47	2,88
11	10 30m...	686,00	4 id.	683,34	2,66
12	10 30m...	686,05	5 id.	683,08	2,97
13	9 ...	686,31	4 id.	683,18	3,13
14	10 . .	685,62	5 id.	683,04	2,58
15	9 30m...	684,78	4 id.	682,24	2,54
23			4 id.	682,95	»
24	9 ...	685,56	4 id.	682,33	3,23
26	10 30m...	686,69	3 30' id.	684,22	2,47
27	9 30m...	686,91			

Moyenne 2,81
La plus grande variation 3,23
La plus petite.................... 2,47

Observations faites par Humboldt, à Caracas, en novembre et décembre 1799.

Dates. 1799.	Baromètre à 0° à 9h matin.	Température de l'air.	Baromètre à 0° à 4h soir.	Température de l'air.	Variations barométriques.
		o	mm	o	mm
Nov. 30	684,18	18,7	681,15	21,3	3,03
Déc. 1	683,60	20,0	681,00	22,5	2,60
2	685,57	20,0	681,40	21,3	4,17
3	684,58	18,7	681,31	22,5	3,27
4	684,58	18,7	681,01	22,5	3,57
5	684,40	20,0	682,75	21,3	1,65
6	684,30	20,0	681,15	21,3	3,15
7	684,44	20,0	681,30	20,0	3,14
20	683,28	18,7	680,69	20,0	2,59
21	683,03	18,7	680,16	21,2	2,87

Dates. 1799.	Baromètre à 0° à 4h matin.	Température de l'air.	Baromètre à 0° à 4h soir.	Température de l'air.	Variations barométriques.
		°	mm	°	mm
Déc. 22	683,34	20,0	680,00	22,5	3,54
23	682,54	20,0	680,46	22,5	2,08
24	684,13	18,7	681,16	21,2	2,97

Variation moyenne	2,97
La plus grande	4,17
La plus petite	1,65

Observations faites à Caracas par M. Agustin Aveledo.

Le baromètre a été placé dans le Collège de Santa-Maria, rue de Carabobo.

Hauteur barométrique moyenne de chaque mois, déduite de quatre années d'observations (1868 à 1872), réduite à 0°.

		Température de l'air.
	mm	°
Décembre	683,85	21,2
Janvier	684,02	20,6
Février	684,19	20,8
Mars	684,00	21,4
Avril	683,72	23,0
Mai	683,66	23,7
Juin	684,67	23,1
Juillet	684,36	22,7
Août	683,91	22,9
Septembre	682,81	22,9
Octobre	682,91	22,3
Novembre	682,90	22,2
Moyenne	683,79	22,2

La température indiquée par un thermomètre placé à une profondeur de 0m,3, dans le sol, dans un endroit couvert, a été 21°,1.

La quantité de pluie tombée à Caracas (moyenne des quatre années), 840mm,25.

La Vittoria.

Latitude N., 10°,14′; longitude O., 69°,50′; altitude, 561m.

Au nord, la mer à 20 milles; au sud, les plaines du Méta, à 14 milles à l'est du lac de Tacarigua. Température moyenne : 25°.

Dates. 1823.	Heures de la journée.	Hauteurs barométriques réduites à 0°.	Température de l'air.
		mm	°
Janvier 23	9h matin...	715,41	24,0
	10 » ...	715,51	24,4
	11h » ...	715,24	26,5
	Midi.......	714,64	27,5
	1h soir....	713,99	27,5
	2h »	712,92	28,5
	3h » ...	712,38	28,5
	4h »	712,11	28,0
	5h »	712,29	26,5
	11h »	714,31	23,0
	Minuit......	714,41	23,0

Variation diurne............... 3mm,30
Variation de 4h du soir à minuit.. 2mm,30

Maracay.

Latitude N., 10° 17′; longitude O., 70°5′; altitude, 439m.

Température moyenne, 25°,5; sur les bords du lac Tacarigua, à 15 milles au sud de la mer des Antilles.

Résumé des observations, baromètre à 0°.

Dates. 1823.	Heures des maxima.	Maxima.	Heures des minima.	Minima.	Variation.	Température de l'air.
		mm		mm	mm	° °
Janvier 25.	10h matin.	725,07	5h soir.	721,47	3,60	28,0 à 29,6
Février 3.	9 » .	726,22	4 »	721,35	4,87	24,5 à 29,2
5.	9 » .	725,63	4 »	721,74	3,89	20,0 à 29,5
6.	9 » .	726,05	5 »	721,79	4,26	25,6 à 27,9
9.	9 » .	726,93	4 »	722,61	4,32	27,0 à 31,0
Moyenne	9h 15m		4h 24m		4,19	

San Luis de Cura.

Latitude N., 10° 5′; longitude O., 70°; altitude, 262ᵐ.

Température moyenne : 27°,4; à 5 milles au sud du lac de Tacarigua.

Dates. 1823.	Heures.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
		mm	°
Février 17	9ʰ matin.....	737,30	24,4
	4ʰ soir..	734,00	27,5
Variation diurne......		3,30	

Nueva Valencia.

Latitude N., 10° 10′; longitude O., 70°, 34′; altitude, 488ᵐ.

Température moyenne : 25°,8. A 8 milles à l'ouest du lac de Tacarigua.

Dates. 1823.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.	Température de l'air.
		mm	mm	°
Mars 3	9ʰ matin...	721,52	3,55	28,0
	4 soir.....	717,97		26,7
4	9 matin. .	722,25	4,31	27,8
	2 soir.....	»		30,6
	4 »	717,94		27,8
5	10 matin...	721,96	3,99	27,2
	4 soir.....	717,97		26,7
	Moyenne......		3,95	

San Carlos.

Latitude N. 9°, 40′; longitude O. 70°; altitude 169m.

Température moyenne : 27°,4. A 1° au sud de la mer des Antilles. Dans les *llanos.*

Dates. 1823.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.	Température de l'air.
			mm	o
Mars 13	9h matin...	748,38	4,33	28,9
	4 soir.....	744,09		32,2
	5 »	744,05		
14	10 matin...	748,84	4,40	28,9
	3 soir.....	»		31,1
	4 »	744,44		
	Moyenne.........		4,36	

Tocuyo.

Latitude N., 9° 15′; longitude O., 71°56′; altitude, 629m.

Température moyenne : 24°,4. Au pied Est de la Cordillère orientale des Andes, 80 milles à l'Est du lac de Maracaybo.

Dates. 1823.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
		mm	o
Mars 21	10h 30m matin..	708,31	27,8
	11 » ..	708,13	29,0
	Midi..........	707,68	29,0
	1h soir.......	706,70	29,2
	2 »	705,96	29,6
	3 »	705,12	29,9
	4 »	704,97	29,9
22	9h matin......	709,13	25,5
	10 30 » .	709,70	27,5
	11 30 » .	709,25	27,5
	Midi..........	709,04	27,6
	1h soir........	708,07	28,6
	2 »........	707,40	28,8
	3 »........	707,10	28,4
	4 »........	706,86	28,3

Dates. 1823.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
		mm	°
Mars 22	4h 30m soir....	706,76	28,3
23	9h matin..	710,83	24,4
	10 » ..	710,74	25,2
	11 » ..	710,64	25,4
	Midi...........	709,93	26,2
	1h soir....	709,18	26,8
	2 »	708,86	26,5
	3 »	708,20	26,6
	4 »	708,09	26,3
	4,30 »	708,15	22,6
24	9h matin...	708,50	23,6
	10 » .	711,43	24,0
	11 » .	710,97	24,6
	Midi.........	710,05	26,0
	1h soir.......	709,06	27,7
	2 »	708,53	27,2
	3 »	707,61	27,8
	4 »	706,95	27,5
25	9h matin......	710,82	24,1
	10 »	710,34	25,2
	11 »	709,86	25,9
	Midi........	709,09	26,7
	1h soir.......	708,27	27,3
	2 »	707,22	28,2
	3 »	706,84	28,0
	4 »	706,59	28,0

Résumé des observations de Tocuyo.

Dates. 1823.	Heures d'observation.	Baromètre à 0° maxima.	Heures d'observation.	Baromètre à 0° minima.	Variations diurnes.
		mm		mm	mm
Mars 21	10h 15m m.	708,31	4h s.	704,97	3,34
» 22	10.30 .	709,70	4 30m	706,76	2,94
» 23	9 .	710,74	4	708,09	2,65
» 24	10 .	711,43	4	706,95	4,48
» 25	9 .	710,34	4	706,59	3,75
Moyenne.	9h 42m .		4h 6m		3,43

Merida.

Latitude N., 8° 15′; longitude O., 73° 20′; altitude, 1619m.
Température moyenne, 22°.

Sur le versant occidental de la Cordillère orientale, à 55 milles au sud du lac de Maracaybo, au pied de la Sierra-Nevada.

Dates. 1823.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.	Température de l'air.
		mm	mm	o
Avril 12.	11h matin..	634,14	1,97	19,4
	4 soir....	632,17		20,6
15.	10 matin..	633,49	1,69	22,4
	4 soir....	631,80		21,0
	Moyenne..........		1,83	

Pamplona.

Latitude N., 7° 18′; longitude O., 75° 4′; altitude, 2311m.
Température moyenne, 16°,5.

Cordillère orientale, versant ouest, dans une étroite vallée entourée de montagnes élevées de 3500m à 4500m, à 120 milles au sud du lac de Maracaybo.

Dates. 1823.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.	Température de l'air.	Observations.
		mm	mm	o	
Mai 10.	8h mat..	584,20	2,70	17,4	
	10 » .	584,55		16,7	Brouillard.
	11 » .	584,40		17,4	
	Midi....	584,20		17,8	
	1h soir...	583,37		18,3	
	2 » ...	582,65		19,4	
	3 » ...	581,96		20,0	
	4 » ...	581,85		20,3	
11.	9h mat..	583,55	1,55	16,1	Fort brouillard.
	10 » .	583,57		16,7	
	11 » .	583,55		18,0	
	Midi....	583,00		18,3	
	1h soir...	582,61		19,1	
	2 » ...	582,20		19,4	
	3 » ...	582,02		18,3	
	4 » ...	582,10		16,9	
	Moyenne......		2,13		

A Pamplona, pendant les observations, brouillard dans la matinée, ciel couvert la nuit.

Santa Fé de Bogota.

Latitude N., 4°36′; longitude O., 76°34′; altitude, 2641^{m}.

Sur une esplanade de la Cordillère orientale, au pied d'une chaîne de montagnes dont les points les plus élevés ne dépassent pas 4500^{m}. Cette haute vallée, dans laquelle coule, à l'ouest, le Rio Bogota, tributaire du Rio Grande de la Magdalena, a une largeur de 12 à 18 milles. Bogota (Santa Fé) est à environ 3° des côtes de l'Océan Pacifique. La largeur de la Cordillère qui, à l'orient, domine la ville, est d'à peu près 20 milles; la chaîne s'abaisse jusqu'au niveau des *llanos* de San Martin, et les eaux qu'elle déverse arrosent les plaines du Meta et du Guaviare, tributaires de l'Orénoque.

Le baromètre était installé au premier étage d'une maison dite la *Casa de la Expedicion botanica,* autrefois occupée par Celestino Mutis.

Les colonnes de mercure ont été réduites à 0°.

Les observations, commencées en août 1823, ont été continuées jusqu'en décembre 1824. Il y a eu une interruption en septembre 1824.

La moyenne de la variation diurne, déduite des 348 jours d'observations, faites entre le 1er août 1823 et le 22 décembre 1824, est.................... 2^{mm},28

La plus grande variation.... 3^{mm},58 (3 janvier 1824.)

La plus petite variation..... 0^{mm},14 (18 juillet 1824.)

Les hauteurs moyennes du baromètre, ramenées à 0°, ont été :

		Observations.
	mm	
En août 1823.........	561,30	26
septembre.........	561,10	26
octobre...........	560,88	24
novembre.........	560,59	28
décembre.........	560,28	31
janvier 1824.......	560,65	29
février............	560,70	23
mars.............	560,86	16
avril.............	561,28	18
mai.............	560,88	24
juin..............	561,57	20
juillet............	561,52	16
août.............	561,20	23
octobre...........	561,49	8
novembre.........	560,58	19
décembre.........	560,73	17
Moyenne......	560,98	

Observations horaires faites à Bogota.

Dates. 1823.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
		mm	
Septembre 26.	9h matin....	562,50	
	10 »	562,22	
	11 »	562,06	
	Midi........	561,66	
	1h soir.....	561,02	
	2 »	560,77	
	3 »	560,57	
	4 »	560,62	
1824.			o
Janvier 3....	9 matin....	561,68	15,5
	10 »	561,16	17,0
	11 »	560,78	16,5
	Midi........	560,31	17,0
	1h soir.....	559,46	18,5

Dates. 1824.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
Janvier 3....	2 »	558,56	20,5
	3 »	558,28	17,5
	4 »	558,09	17,5
	11 »	560,46	13,6
5....	9 matin....	561,29	16,0
	10 »	561,28	17,0
	11 »	561,16	17,6
	Midi	560,79	17,8
	1^h soir.....	560,14	18,8
	2 »	559,79	18,0
	3 »	559,31	18,0
	4 »	559,04	17,0
	5 »	559,17	16,5
	6 »	559,63	15,0
	7 »	560,04	14,6
	9 »	561,01	14,0
	10 »	561,24	13,6
	11 »	560,94	13,8
6....	8^h 30^m matin.	561,69	15,0
	9 matin....	561,55	15,0
	10 »	561,50	15,2
	11 »	561,09	16,8
	Midi	560,56	16,5
	1^h soir.....	560,06	19,0
	2 »	559,66	17,5
	3 »	559,33	18,0
	4 »	559,21	16,2
	5 »	559,24	15,5
	10 »	561,06	12,5
	11 »	561,11	12,0
7....	4 matin....	560,00	12,0
	7 »	561,30	12,0
	8 »	561,54	12,2
	9 »	561,55	14,5
	10 »	561,49	15,2
	11 »	561,15	16,3

Dates. 1824.	Heures d'observation.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.
Janvier 7....	Midi........	560,74	16,0
	1h soir.....	560,43	16,5
	2 »	559,73	18,0
	3 »	559,48	17,2
	4 30	559,45	18,2
	5 »	559,50	17,2
	6 »	559,64	15,0
	10 »	561,00	12,0
	11 »	560,95	»
8.....	9 matin....	561,55	12,5
	10 » ...	561,11	14,0
	11 »	560,67	15,0
	Midi........	560,00	17,0
	1h soir.....	559,40	17,5
	2 »	558,70	18,0
	3 »	558,65	17,0
	4 »	558,69	18,0
	5 »	559,05	15,0
	6 »	559,24	14,0
	7 »	559,55	13,8
	10 »	560,40	13,0
	11 »	560,40	12,6
9.....	7h matin....	560,57	10,0
	8 »	560,77	11,0
	9 »	560,76	12,0
	10 »	560,50	14,0
	11 »	560,10	14,5
	Midi.........	559,30	16,0
	1h soir.....	558,85	17,2
	2 »	558,39	18,0
	3 »	558,10	20,0
	4 »	558,19	19,0
	5 »	558,45	17,0

Résumé.

Dates. 1823.	Heures des maxima.	Baromètre à 0°.	Heures des minima.	Baromètre à 0°.	Variations.
		mm		mm	mm
Sept. 26.	9h matin.	562,50	3h soir.	560,57	1,93
1824.					
Janv. 3.	9 » .	561,68	4 » .	558,09	3,59
5.	9.30m m.	561,29	4 » .	559,04	2,25
6.	8.30 .	561,69	4 » .	559,21	2,48
7.	8.30 .	561,55	4 30m.	559,45	2,10
8.	9 matin.	561,55	3 soir.	558,65	2,90
9.	8.30m m.	560,77	3 » .	558,10	2,67
Moyenne.	8.52 m. (1)		3.55 s.		2,56

Les observations de 4h et de 11h du soir donneraient pour variation moyenne........................ 1,95

Observations barométriques à Bogota, par D. Francisco José de Caldas.

En 1808, Caldas fit à Bogota, pendant six mois, une suite d'observations météorologiques insérées dans le *Semanario de la Nueva Granada*. Les hauteurs maxima et les hauteurs minima de la colonne de mercure ont été observées à 9h du matin et à 4h du soir.

Caldas avait rempli son baromètre avec du mercure purifié qu'il avait fait bouillir dans le tube. L'instrument que j'ai vu n'était pas à niveau constant, mais le diamètre de la cuvette était si considérable par rapport à celui de la section intérieure du tube que, pour d'aussi faibles variations que celles constatées à Bogota, la correction exigée par suite du déplacement de niveau devait être insignifiante. L'échelle, munie d'un vernier, était en laiton et divisée en lignes.

Caldas consultait deux thermomètres de Dollond, por-

(1) Moyenne de sept jours d'observations.

tant la graduation de Réaumur, l'un placé dans la salle méridienne de l'Observatoire, l'autre exposé à l'air libre à $8^m,30$ (10 varas) au-dessus du gazon d'un jardin.

J'ai transformé les lignes en millimètres et les températures de Réaumur en degrés centigrades. Je n'ai pas cru devoir réduire à 0° les hauteurs barométriques. Il s'agissait de trouver l'amplitude de la variation diurne, et l'on peut s'assurer, en consultant les Tableaux, que, dans les six mois d'observations, le thermomètre placé à l'intérieur n'a pas varié de 2°. D'aussi faibles changements de température ne sauraient affecter l'expression de la valeur de la variation diurne.

180 observations, de janvier à juin 1808, donnent pour moyenne de la variation barométrique diurne....... $2^{mm},23$

La plus grande, le 27 janvier.................. $3^{mm},95$

La plus petite, le 23 avril.................... $1^{mm},31$

Températures moyennes des mois à Bogota.

Août 1823......	14°,81
Septembre.......	14,46
Octobre.........	14,42
Novembre.......	13,84
Décembre.......	13,85
Janvier 1824....	14,42
Février.........	14,69
Mars...........	14,53
Avril..........	14,65
Mai............	14,94
Juin...........	14,79
Juillet.........	13,91
Août...........	13,72
Septembre.......	14,65
Octobre.........	14,57
Novembre.......	15,53
Moyenne.....	14,5

Quantités de pluie tombée à Bogota.

Années.	Pluie.	Observateurs.
	cm	
1807	100,3	Caldas.
1837	106,0	Illingworth.
1838	130,0	»
1839	91,4	»
1840	114,3	»
1841	121,9	»
1842	101,0	»
Moyenne de sept années	108,7	

On résumera ici les observations météorologiques enregistrées à Bogota d'août 1823 à décembre 1824.

	Jours d'observation.	Jours où le ciel a été découvert.	Jours où le ciel a été nuageux.	Jours de pluie et brouillard.	Jours de grêle et tonnerre.
Août 1823	26	15	10	1	»
Septembre	26	2	22	1	1
Octobre	24	1	19	4	»
Novembre	28	14	9	5	»
Décembre	31	4	18	5	4
Janvier 1824	29	9	15	4	1
Février	23	9	12	2	»
Mars	16	6	5	4	1
Avril	18	6	7	5	»
Mai	24	9	12	3	»
Juin	20	9	9	2	»
Juillet	16	6	4	6	»
Août	23	4	18	1	»
Septembre	Pas d'observations.				
Octobre	8	5	1	2	»
Novembre	19	10	6	2	1
Décembre	17	5	4	6	2

Dans les 348 jours compris entre août 1823 et décembre 1824, il y a eu :

Jours où le ciel a été pur.......	114
» nuageux...	171
» de pluie................	53
» de grêle................	10

En 1824, la grêle tombée le 6 novembre à 2^h de l'après-midi fut remarquable par son abondance et la grosseur des grains, à peu près sphériques, dont le diamètre atteignait 0^m,010 à 0^m,015. Durant quelques instants l'obscurité était complète. Un peu avant la chute on avait entendu un bruit comparable à celui que ferait une charge de cavalerie. Les éclairs se succédaient sans interruption. La grêle fut suivie d'une pluie torrentielle.

Ubate.

Latitude N., 5°4'; longitude O, 76°30; altitude, 2562^m; température moyenne, 15°,5.

Sur l'esplanade de Bogota.

Dates. 1824.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
		°	mm	mm
Août 8.	9^h matin..	15,3	566,49	2,12
	4 soir....	17,8	564,37	

Chiquinquira.

Latitude N., 5°32'; longitude O., 76°30; altitude, 2597^m; température moyenne, 17°,2.

A l'extrémité nord de l'esplanade de Bogota.

Dates. 1824.	Heures d'observation	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
		°	mm	mm
Août 18.	9^h matin..	16,5	565,14	1,67
	4 soir....	17,8	563,47	

Velez (province du Socorro).

Latitude N., 6°5′; longitude O., 76°20′; altitude, 2198m; température moyenne, 20°.

Dates. 1824.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
		o	mm	mm
Août 21.	9h matin..	20,5	593,02	2,14
	4 soir....	21,0	590,88	

Observations faites dans la vallée du rio Grande de la Magdalena.

Honda.

Latitude N., 5°12′; longitude O., 77°13′; altitude, 270m; température moyenne, 27°,9.

Dates. 1823.	Heures.	Température extérieure.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		o	mm	mm
Juill. 20.	9h matin..	28,2	740,95	4,22
	4 soir....	31,8	736,34	
21.	10 matin..	28,2	740,26	4,61
	4 soir....	31,5	736,04	
22.	9 matin..	29,2	740,19	3,94
	4 soir....	32,0	736,25	
		Moyenne.......		4,26

Observations faites par M. Lœwy en 1848 à Honda.

Baromètre comparé à celui de l'Observatoire de Paris.

Dates. 1848.	Heures.	Température extérieure.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
		o	mm	mm
Mars 28.	8h45m mat.	27,3	741,19	
	9 » ..	27,3	741,11	
	Midi.....	30,5	738,80	
	3 soir....	31,0	736,16	5,03
	9 »	27,8	738,81	
29.	3 matin..	26,0	738,80	
	9 » ..	27,0	740,96	
	Midi.....	30,3	738,87	
	3 soir....	31,5	736,48	4,48
	9 »	27,0	738,45	
		Moyenne.........		4,75

Tocayma.

Latitude N., 4° 32′; longitude O., 77°; altitude, 455m.

Sur le versant ouest de la Cordillère orientale.

Dates. 1827.	Heures. d'observation.	Température de l'air.	Baromètre 0°.	Variation diurne.
		°	mm	mm
Mai 10.	9h matin..	26,5	724,38	
	Midi.....	28,3	722,92	
	4 soir....	29,5	720,67	3,71

Ibagué.

Latitude N., 4° 28′; longitude O., 77° 40′; altitude, 1323m; température moyenne, 21°, 8.

Au pied Est de la Cordillère centrale.

Dates 1826.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.
		°	mm
Déc. 28.	9h matin........	22,2	655,90
	Midi...........	25,0	654,99
	4 soir.........	»	652,45
1827.			
Janvier 2.	9 matin........	23,9	656,17
	4 soir.........	24,4	653,53
3.	9 matin...... .	22,2	656,67
	4 soir.........	23,1	653,16
5.	4 »	24,1	653,34
	9 »	21,0	655,22
	10 »	21,0	655,32
	Minuit..........	21,0	654,82
6.	8 matin.......	19,0	655,69
	9 »	20,0	655,92
	10 »	21,5	655,82
	11 »	22,4	654,44
	Midi..........	23,2	654,55
	1 soir........	24,5	653,49
	3 »	25,0	652,46
	4 »	24,5	652,29

Dates. 1827.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.
		°	mm
Janvier 6.	5h soir........	23,5	652,52
	7 »	22,5	653,23
	9 »	21,5	654,72
	10 »	21,5	654,87
	11 »	21,0	654,67
7.	3 matin.......	19,5	653,93
	4 »	19,5	653,93
	9 »	20,5	655,97
	Midi..........	24,5	654,20
	4 soir........	24,7	652,02
	8 »	21,5	653,29
	9 »	21,8	654,34
	10 »	21,0	654,52
	11 »	21,3	654,62
Mai 14.	9 matin.......	21,3	655,56
	10 »	22,8	655,31
	11 »	23,0	655,07
	Midi..........	23,3	655,70
	1 soir........	24,6	653,48
	2 »	24,4	652,52
	3 »	23,9	652,41
	4 »	23,9	652,32
15.	9 »	23,3	655,25
	Midi..........	25,6	653,53
	4 soir........	25,6	652,44
16.	9 matin......	24,1	655,57
	Midi..........	25,3	654,82
	4 soir........	25,3	653,26
17.	9 matin......	24,4	656,14
	Midi..........	25,0	654,46
	4 soir........	26,1	653,24
18.	10 matin......	25,0	655,99
	Midi..........	26,6	654,49
	4 soir........	25,6	653,29
19.	9 matin.......	23,3	656,23

Dates 1827.		Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.
			°	mm
Janvier	19.	4h soir........	25,0	653,35
	20.	9 matin	22,2	657,07
		Midi	23,3	655,74
	21.	9 matin.......	22,2	657,17
		Midi..........	23,9	655,37
		4 soir........	24,4	653,72

Résumé des observations. Variations diurnes à Ibagué.

Années.	Dates.		Variations diurnes.
			mm
1826.	Décembre	28....	3,45
1827.	Janvier	2....	2,64
»	»	3...	3,51
»	»	6....	3,63
»	»	7....	3,95
»	»	14....	3,24
»	»	15...	2,81
»	»	16....	2,31
»	»	17....	2,90
»	»	18....	2,70
»	»	19....	2,88
»	»	21....	3,45
Moyenne..........			3,11

Provinces d'Antioquia et du Cauca.

Antioquia.

Latitude N., 6° 30′; longitude O., 78° 30′; altitude, 629m; température moyenne, 26°.

Sur la rive gauche du Cauca.

Dates. 1825.		Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
			°	mm	mm
Novembre	19	8h matin.	24,3	710,40	4,40
		10 »	26,0	710,15	
		Midi 30m..	26,6	707,10	
		4 soir...	27,5	706,00	
		9 » ...	24,9	709,20	
		10 » ...	24,3	709,90	

Rio Negro, province d'Antioquia.

Latitude N., 6° 8′; longitude O., 78°; altitude, 2126m; température moyenne, 17°.

Sur un plateau, à l'est de Medellin.

Dates. 1825.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		°	mm	mm
Oct. 23.	9h matin.....	15,5	596,65	
	Midi.........	18,1	595,66	
24.	9 matin......	16,5	596,90	
	10 »	17,0	595,80	
	11 »	17,5	596,10	
	Midi..........	17,4	595,61	
	1 soir........	18,5	593,62	
	2 »	17,4	593,21	
	3 »	17,0	593,10	
	4 »	17,0	593,10	3,80
25.	8 matin......	17,0	597,20	
	9 »	16,3	597,42	
	10 »	17,0	597,25	
	2 soir........	17,0	595,95	
	3 »	17,0	595,70	
	4 »	17,5	593,95	3,47
	5 »	17,0	594,13	
	9 »	16,0	596,96	
26.	7 matin......	16,5	597,20	
	8 »	16,5	597,50	
	9 »	16,5	597,85	
	11 »	17,0	597,50	
	4 soir........	17,0	594,05	
	5 »	16,9	593,96	3,89
	9 »	16,2	596,88	
	10 »	16,5	597,40	
	11 »	16,7	597,33	
27.	3 matin......	17,5	395,35	

Dates. 1825.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		°	mm	mm
Oct. 27.	4 matin....	17,0	595,50	
	9 »	16,5	597,45	
	10 »	17,0	597,25	
	Midi..........	17,0	596,35	
	3 soir........	18,3	593,14	
	4 »	18,4	592,73	4,72
Variations diurnes moyennes.............				3,97

Sonson.

Latitude N., 5°42′; longitude O., 77°54′; altitude, 2535m; température moyenne, 14°.

Sur le faîte de la Cordillère centrale.

Dates. 1828.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		°	mm	mm
Janv. 2.	9h matin....	14,8	568,64	
	Midi.......	14,5	568,32	1,66
	4h soir......	16,0	566,98	
3.	9 matin....	13,5	568,30	
	Midi......	14,7	568,05	1,67
	4h soir......	14,3	566,63	
4.	9 matin....	13,5	568,05	1,63
	4 soir......	15,5	566,42	
5.	10 matin....	15,5	567,47	
6.	9 matin...	14,5	566,67	0,89
	4 soir......	16,5	565,78	
7.	9 matin....	16,5	566,58	
8.	9 matin....	13,7	567,99	
	Midi......	15,5	567,43	0,76
	4 soir.....	16,5	567,23	
Moyenne.................				1,32

Hacienda del Rodeo, près Marmato.

Altitude, 1709m ; température moyenne, 19°,5.

Dates. 1828.		Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
			°	mm	mm
Fév.	28.	9h matin...	17,8	627,74	3,13
		4 soir.....	25,0	624,61	
	29.	9 matin...	17,8	627,99	2,92
		4 soir.....	23,9	625,07	
Mars	6.	9 matin...	18,3	628,94	2,75
		4 soir.....	22,8	626,19	
	7.	9 matin...	18,9	628,08	3,15
		4 soir.....	23,3	624,93	
		11 »	20,6	627,06	
	8.	9 soir. ...	16,7	628,10	1,45
		4 »	17,2	626,65	
	9.	9 matin...	17,2	628,35	2,57
		4 soir.....	20,0	625,78	
		11 »	18,9	627,08	
	30.	9 matin...	21,1	626,06	2,86
		4 soir.....	21,7	623,20	
	31.	9 matin...	20,6	625,36	2,33
		4 soir.....	23,3	623,03	
Avril	1.	9 matin ...	21,1	625,46	2,89
		4 soir.....	24,4	622,57	
	2.	10 matin...	21,1	626,06	2,48
		4 soir.....	23,3	623,58	
	3.	9 matin...	21,1	626,66	3,08
		4 soir.....	23,3	623,58	
	8.	9 matin...	20,6	627,66	2,32
		4 soir.....	22,8	625,34	
	10.	9 matin ...	19,4	629,22	2,65
		4 soir.....	20,0	626,57	
	11.	9 matin ...	20,0	629,12	3,00
		4 soir.....	20,0	626,12	
	12.	9 matin...	18,3	630,24	3,13
		4 soir.....	21,1	627,11	
	13.	9 matin ...	17,2	629,40	3,23
		4 soir.....	19,4	626,17	
		Moyenne................			2,75

Mines d'or de Marmato. — Casa del Director

Latitude N., 5° 22'; longitude, O. 78° 11'; altitude, 1567^m; température moyenne, 20°,4.

Rive gauche du Cauca, près Supia, 800^m au-dessus du rio.

Dates 1829.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		o	mm	mm
Janv. 11.	Midi	22,2	646,89	
	4^h soir	22,8	645,30	
	10 »	21,0	647,85	
12.	9 matin	20,6	648,45	
	Midi	21,7	646,60	3,76
	4^h soir	23,3	644,69	
13.	9 matin	20,6	648,35	
	Midi	22,2	646,69	3,44
	4^h soir	22,8	644,91	
15.	9 matin	21,7	648,10	
	Midi	22,8	646,34	3,10
	4^h soir	22,8	645,00	
17.	9 matin	20,0	648,95	
	Midi	21,7	646,14	4,25
	4^h soir	21,7	644,70	
18.	9 matin	20,0	647,80	
	Midi	21,7	646,30	3,20
	4^h soir	21,7	644,60	
20.	9 matin	20,6	648,85	3,68
	4 soir	22,2	645,17	
21.	9 matin	20,6	648,05	
	Midi	22,2	646,74	3,79
	4^h soir	23,3	644,26	
22.	9 matin	21,1	647,70	3,46
	4 soir	22,8	644,24	
23.	9 matin	21,7	647,85	3,59
	4 soir	23,9	644,26	
	Variation diurne moyenne			3,59

Rio Sucio de Enguruma.

Altitude, 1818^m; température moyenne, 19°,3.

A quelques milles à l'ouest de Marmato, dans la Cordillère occidentale.

Dates. 1825.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		°	mm	mm
Août 16.	9^h 30^m matin..	20,0	619,65	
	Midi........	22,0	617,95	
	4^h soir.......	24,0	616,60	3,05
	11 »	17,0	619,18	
17.	4 matin.....	14,9	617,97	
	9 »	25,0	619,11	
	4 soir.......	25,5	616,72	2,39
	11 »	18,0	618,03	
18.	9 matin.. ..	20,0	620,05	
	Midi........	27,0	618,95	2,55
	4^h soir... ...	25,0	617,50	
19.	9 matin.. .	23,5	619,81	
	4 soir.......	25,5	617,00	2,81
20.	9 matin.....	23,5	619,45	
	4 soir... ...	25,5	616,72	2,73
22.	9 matin.....	24,8	619,64	
	4 soir.......	21,5	617,35	2,29
	Variation diurne moyenne.....			2,64

Cartago.

Latitude N., 4°45′; longitude O., 78°26′; altitude, 978^m; température moyenne, 24°,5.

Près du Cauca, rive droite.

Dates. 1827.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		°	mm	mm
Juin 5.	9^h matin.....	24,7	683,87	
	Midi.........	24,7	682,57	3,60
	4^h soir.......	25,2	680,27	
6.	9 matin.....	23,3	683,98	3,86
	4 soir.......	27,0	680,12	
7.	9 matin.....	23,6	683,94	4,40
	4 soir.......	26,0	679,54	

Dates. 1827.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		°	mm	mm
Juin 8.	Midi	25,5	681,78	
16.	9h matin	24,8	683,11	
	Midi	25,7	681,41	3,80
	4h soir	28,1	679,31	
21.	9 matin	24,0	683,60	5,92
	4 soir	27,3	677,68	
1832.				
Mars 30 (1).	9 matin	22,0	685,16	
	10 »	21,5	685,22	
	11 »	22,3	684,83	
	Midi	22,5	683,75	
	1h soir	23,0	681,76	5,27
	2 »	23,5	681,05	
	3 »	24,0	680,35	
	4 »	24,0	679,95	
	5 »	22,5	680,20	
	6 »	22,0	681,86	
	7 »	22,0	681,96	
	8 »	22,0	682,81	
	9 »	22,0	683,31	
	10 »	22,5	683,70	
	11 »	22,5	683,80	
31.	7 matin	21,5	683,97	
	8 »	21,3	684,14	
	9 »	21,5	684,37	
	10 »	21,3	684,34	
	11 »	21,5	684,67	
	Midi	22,0	684,21	
	1h soir	21,5	684,22	2,33
	2 »	22,0	683,41	
	3 »	22,0	682,56	
	4 »	22,1	682,30	
	5 »	22,2	682,04	
	7 »	21,3	682,34	
	9 »	21,3	682,64	
	10 »	21,3	682,59	
	Moyenne			4,17

(1) Les observations sont faites dans une autre maison.

Popayan.

Latitude N., 22° 6′; longitude O., 79°; altitude, 1809m; température moyenne, 18°,9.

Près du point où la Cordillère des Andes se ramifie. La ville de Popayan est à 20 milles au nord-ouest du volcan de Puracé.

Dates. 1831.	Heures d'observation.	Baromètre.	Température du baromètre.	Baromètre à 0°.
		mm	o	mm
Avril 14.	10h matin . .	624,65	18,6	622,76
	Midi	623,55	18,9	621,60
	4h soir	621,00	19,2	619,05
	Variation diurne			3,71

Anserma Nuevo.

Latitude N., 4°,48; longitude O., 78°,30′; altitude, 1050m; température, 26°,4.

Vallée à quelques milles de Cartago.

Dates. 1829.	Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		o	mm	mm
Février 4.	9h matin	25,0	676,30	
	Midi	26,1	674,64	3,79
5.	4h soir	27,2	672,51	
6.	9 matin	25,0	676,25	
	Midi	27,2	675,36	2,22
	4h soir	27,2	674,03	
	Variation diurne moyenne . . .			3,00

Plaines du rio Meta et de l'Orénoque.

San Martin.

Latitude N., 3°45′; longitude O., 75°35′; altitude, 432m; température moyenne, 27°,5.

A l'est-sud-est de Bogota, au pied de la Cordillère orientale.

Dates. 1824.		Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
			°	mm	mm
Janvier	25.	9h matin.....	29,0	725,94	
		10 »	29,2	725,66	4,29
		4 soir.......	32,0	721,65	
	26.	8 matin.....	25,6	725,20	
		9 »	29,0	725,08	
		10 »	30,6	725,17	
		11 »	29,4	725,16	
		Midi.........	29,7	724,56	
		1h soir......	30,6	724,33	3,00
		2 »	28,3	723,17	
		3 »	30,6	722,25	
		4 »	29,7	722,27	
		5 »	28,6	722,20	
		6 »	28,3	722,32	
		7 »	26,5	722,97	
		8 »	25,2	723,93	
		9 »	25,0	724,40	
		10 »	25,0	724,69	
		11 »	22,2	725,14	
	27.	8 matin.....	24,2	725,67	
		9 »	25,0	725,73	
		10 »	25,8	725,68	
		11 »	26,4	725,77	
		Midi.........	28,0	725,51	2,76
		1h soir......	28,0	724,97	
		2 »	28,6	723,37	
		3 »	27,5	722,97	
		4 »	23,7	723,26	
		Variation diurne moyenne...			3,25

Marayal.

Altitude, 236^{m}.

Sur le rio Meta, à l'est-sud-est de Bogota.

Dates. 1824.		Heures d'observation.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
			°	mm	mm
Janvier	12.	9^{h} matin....	31,1	743,64	4,69
		4 soir......	34,4	738,95	

Cariben, sur l'Orénoque.

Dates. 1824.		Heures.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variation diurne.
			°	mm	mm
Mars	8.	9^{h} matin.....	30,5	756,57	3,88
		3 30^{m} soir...	34,7	752,69	

Pasto.

Latitude N., 1° 13′ ; longitude O., 79° ; altitude, 2610^{m} ; température moyenne, 14°.

A 10 milles à l'est du volcan.

Dates. 1831.		Heures.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.
			°	mm
Juin	9.	Midi................	13,4	565,58
	10.	9^{h} matin............	13,3	565,84
		Midi................	13,3	565,74
	11.	9^{h} matin............	12,2	565,89
		4 soir..............	14,0	564,22
		Variation diurne....		1,67

Novita, au Choco.

Latitude N., 4°36′; longitude O., 78°40; altitude, 180m; température moyenne, 26°,5.

A la base ouest de la Cordillère occidentale, sur la rive droite du rio San Juan, allant à l'Océan Pacifique.

Dates. 1829.	Heures.	Température de l'air.	Baromètre à 0°.	Variations diurnes.
		°	mm	mm
Février 21.	9h matin......	26,1	746,54	
	Midi.........	27,2	744,31	3,00
	4h soir.......	26,1	743,54	
22.	9 matin......	26,1	747,24	3,38
	4 soir.......	27,2	743,86	
	Variation diurne moyenne....			3,19

Plateau de l'Équateur.

Les montagnes à foyers volcaniques de l'Équateur courent du sud au nord suivant deux lignes parallèles séparées par une étroite vallée. La bifurcation de la chaîne des Andes en deux rameaux commence vers le 3e degré de latitude australe et se prolonge jusqu'à la province de Pasto. Cette longue vallée est interrompue par des monticules ou nœuds formant plusieurs plateaux ayant à peu près la même altitude et sur lesquels sont placés Quito, Latacunga, Hambato, Riobamba, Alausi, Cuenca. Sur la chaîne occidentale se trouvent le nevado de Cotocachi, le volcan de Pichincha, les nevados d'Iliniza, du Carahuirazo, du Chimborazo; sur la chaîne opposée, les nevados de Cayambe, d'Antisana, et deux volcans en pleine activité, le Cotopaxi, le Sangay.

Observations à Quito, à la base du Pichincha.

Latitude S., 0° 14′; longitude O., 81° 5′; altitude, 2910^m.

Le baromètre installé dans le palais de l'Archevêché, sur la plaza Mayor.

Les hauteurs barométriques ramenées à 0°.

Dates. 1831.		Heures des maxima.	Hauteur barométrique maxima.	Heures des minima.	Hauteur barométrique minima.	Variations diurnes.
			mm		mm	mm
Juillet	6.	9^h matin.	546,91	4^h soir.	546,21	0,70
	8.	9 .	546,76	4 .	545,97	0,79
	10.	9 .	547,26	5 .	546,67	0,59
	12.	8 .	547,31	4 .	546,36	0,95
	13.	9.30^m .	546,72	4 .	545,52	1,20
	14.	9 .	546,61	4 .	546,02	0,59
	30.	11.30 .	547,31	2 .	546,16	1,15
	31.	9 .	546,51	3 .	545,36	1,15
Août	1.	7 .	545,96	3 .	545,51	0,45
	5.	8.30 .	546,61	4 .	545,26	1,35
	6.	10 .	547,27	4 .	545,79	1,48
	7.	9 .	546,61	3.25^m.	544,74	1,87
	8.	9 .	547,54	4.22 .	543,71	3,83
	10.	9 .	546,42	3.30 .	543,20	3,22
	12.	9.30 .	546,72	4.30 .	543,82	2,90
	14.	10 .	546,36	4.25 .	543,66	2,70

	mm
Moyenne des 16 observations.............	1,56
La variation diurne la plus forte..........	3,83
» la plus faible.........	0,45

	mm
Moyenne des hauteurs maxima..........	546,805
» minima..........	545,248
Hauteur moyenne du baromètre........	546,03

Quito. — Observations de M. Carlos Aguirre, de décembre 1845 *à novembre* 1846.

Le baromètre, construit par Bunten, avait été comparé à celui de l'Observatoire de Paris. L'instrument indiquait des hauteurs trop faibles de $0^{mm},23$. La correction n'a pas été appliquée.

On a réduit à 0°.

278 observations sont consignées dans mon Mémoire. On a présenté ici les moyennes mensuelles des maxima et des minima.

1845.	Baromètre à 0° maxima.	Baromètre à 0° minima.	Nombre d'observations.	Hauteur barométrique.
	mm	mm		mm
Décembre....	547,78	545,47	7	546,62
1846.				
Janvier......	547,37	545,37	24	546,37
Février......	547,79	545,47	22	546,63
Mars........	547,77	545,37	16	546,57
Avril........	547,79	545,72	24	546,75
Mai.........	548,40	546,45	30	547,42
Juin	548,29	546,41	25	547,35
Juillet.......	548,77	546,62	29	547,70
Août........	548,13	546,20	27	547,16
Septembre....	547,69	545,82	28	546,75
Octobre.....	548,08	545,51	28	546,80
Novembre....	547,55	545,32	18	546,44
Moyenne...	547,95	545,81		

Maxima.. ...... $547^{mm},95$
Minima.......... $545^{mm},81$

Hauteur barométrique déduite des maxima et minima à $546^{mm},88$.

Les 278 observations donneraient pour moyenne de la variation diurne $2^{mm},14$.

La plus forte variation....	$3^{mm},46$	13 mars 1846.
La plus faible...........	$0^{mm},96$	2 juin.

J'ai trouvé pour la température moyenne annuelle de Quito 15°,2; le P. Aguilar, de la Compagnie de Jésus, donne, pour les années 1864-1865, 14°,9.

Durant la saison sèche ou plutôt la moins pluvieuse, du commencement de juin à la fin de septembre, les vents N.-E. dominent; pendant la saison des pluies, ce sont les vents S.-O.

Il pleut souvent à Quito. Suivant le P. Aguilar, on aurait eu pour la pluie tombée en :

1864.	
Juin..............	49 mm
Juillet.............	100
Août..............	137
Septembre..........	92
Octobre............	214
Novembre..........	115
Décembre....	256
1865.	
Janvier............	62
Février............	135
Mars..............	253
Avril..............	482
Mai...............	170
En une année.....	$2095 = 2^{m},095$

Ce serait le double de la quantité d'eau qui tombe sur le plateau de Bogota.

Les observations udométriques de M. Carlos Aguirre, faites pendant sept mois, s'accordent avec celles du P. Aguilar.

De décembre 1845 à juin 1846, on a mesuré à Quito 1166^{mm} d'eau :

1845.		
Décembre	164^{mm}	1166^{mm} d'eau.
1846.		
Janvier	192	
Février	147	
Mars	149	
Avril	236	
Mai	195	
Juin	83	

On aurait pour l'année entière 2^{m} d'eau.

Quant à l'état hygrométrique de l'atmosphère à Quito, il est à peu près celui de Bogota.

Voici les nombres de jours de pluie, de brouillard et de tonnerre enregistrés pendant une année par M. Aguirre :

	Pluie.	Brouillard.	Tonnerre.
1845.	jours	jours	jours
Décembre	18	4	2
1846.			
Janvier	3	1	2
Février	4	1	2
Mars	12	1	3
Avril	14	2	4
Mai	11	5	0
Juin	7	2	1
Juillet	3	2	0
Août	5	0	1
Septembre	7	1	3
Octobre	11	6	5
Novembre	11	9	4
Totaux	106	34	27

Lorsqu'on entendait le tonnerre, l'orage n'éclatait pas toujours sur Quito, mais dans les environs. Il tomba dans

une année six à huit fois de la grêle, mais il grêle plus fréquemment dans la montagne que dans la ville.

Il peut être curieux de comparer les météores aqueux signalés par M. Aguirre à ceux observés par le P. Aguilar.

Voici ceux donnés par ce dernier :

	Pluie.	Tonnerre.	Grêle.
1864.	jours	jours	jours
Juin	3	0	0
Juillet	2	3	1
Août	16	3	3
Septembre	6	5	1
Octobre	15	19	1
Novembre	9	3	0
Décembre	18	2	1
1865.			
Janvier	7	1	0
Février	9	0	1
Mars	17	1	1
Avril	24	8	2
Mai	18	0	0
Totaux	144	45	11

Si l'on considère comme pluie les 34 jours de fort brouillard enregistrés par M. Aguirre, on aurait 140 pour le nombre des jours pluvieux, presque exactement celui indiqué par le P. Aguilar.

Latacunga.

Latitude australe, 0° 59′; longitude O., 80° 50′; altitude, 2860^{m}.

Au sud de Quito, en vue du volcan Cotopaxi, sur un plateau peu étendu, M. Cassola, un de mes élèves, a fait, avec un baromètre comparé à celui de Paris, 3650 observations durant l'année 1857. On observait chaque jour de 8^{h} du matin à 5^{h} du soir. Le détail de ce travail est

consigné dans mon Mémoire. Je me bornerai ici à en présenter un extrait.

1857.	Baromètre à 0°. 9h matin.	4h soir.	Variation diurne.
	mm	mm	mm
Janvier	551,48	548,71	2,77
Février	551,24	547,36	3,88
Mars	551,35	548,38	2,97
Avril	551,76	549,21	2,55
Mai	552,10	549,10	3,00
Juin	551,50	549,20	2,30
Juillet	551,51	549,23	2,28
Août	552,57	549,81	2,76
Septembre	552,05	549,18	2,87
Octobre	551,86	549,23	2,63
Novembre	551,50	548,85	2,65
Décembre	551,13	548,44	2,69
Moyenne	551,62	548,64	2,77

	mm
Moyenne des maxima	551,62
Moyenne des minima	548,64
Hauteur moyenne du mercure	550,13

Observations horaires des 3 *et* 4 *janvier* 1857.

Dates. 1857.	Heures.	Hauteurs barométriques.	Température de l'air.	Vents.	Etat du ciel.
		mm	o		
Janvier 3.	Midi	548,0	20,5	S.-O.	Nuageux.
	1h soir	548,3	21,1	»	»
	2 »	548,2	20,2	»	»

Dates. 1857.	Heures.	Hauteurs barométriques.	Température de l'air.	Vents.	État du ciel.
		mm	o		
Janvier 3.	3 » ...	547,6	20,8	S.-O.	»
	4 » ...	547,5	22,1	S.	»
	5 » ...	548,1	16,8	»	»
	6 » ...	548,4	14,8	»	»
	7 » ...	548,7	13,6	»	Découv.
	8 » ...	549,7	13,1	»	Couvert.
	9 » ...	550,2	11,8	»	»
	10 » ...	550,5	11,7	»	»
	11 » ...	550,6	11,3	»	»
	Minuit....	550,1	11,1	»	»
4.	1h matin.	549,8	10,8	S.	Découv.
	2 » .	549,5	9,1	»	»
	3 »	549,8	8,0	»	»
	4 » .	550,1	6,2	Calme.	»
	5 » .	550,2	5,2	»	»
	6 » .	550,5	5,4	»	»
	7 » .	550,8	6,8	»	»
	8 » .	550,9	11,3	E.	Nuageux.
	9 » .	550,6	14,6	O.	»
	10 » .	550,0	16,3	S.-S.-E.	»
	11 » .	550,0	18,5	S.-E.	»

	mm
Janvier 3. 4h du soir..........	547,5
» 4. 8 du matin.........	550,9
Variation........	3,4

Observations des 27 et 28 février 1857.

Dates. 1857.	Heures.	Hauteurs baro-métriques.	Tempé-rature de l'air.	Vents.	État du ciel.
		mm	°		
Février 27.	Midi	549,60	20,2	S.-E.	Nuageux.
	1h soir ..	548,64	22,0	S.-E.	»
	2 » ...	548,2	20,0	S.	»
	3 » ...	547,5	21,0	N.-E.	»
	4 » ...	547,9	15,0	N.	Pluie.
	5 » ...	548,4	15,0	N.	»
	6 » ...	548,7	14,0	N.	Couvert.
	7 » ...	549,0	12,8	»	»
	8 » ...	549,0	11,4	S.-E.	Découv.
	9 » ...	550,6	11,0	»	Nébuleux
	10 » ...	550,3	11,4	»	»
	11 » ...	550,8	10,8	S.	Nuageux.
	Minuit ...	550,5	11,0	S.	»
» 28.	1h matin.	550,0	10,7	Calme.	»
	2 » ...	549,5	18,4	»	Couvert.
	3 » ...	549,2	10,2	»	»
	4 » ...	549,4	10,2	S.	»
	5 » ...	549,7	10,2	S.-E.	»
	6 » ...	550,0	10,2	»	»
	7 » ...	550,5	12,6	S.-S.-E.	»
	8 » ...	550,6	13,4	S.	Nuageux.
	9 » ...	550,6	16,1	S.-S.-E.	»
	10 » ...	550,1	18,3	S.	Découv.
	11 » ...	549,4	19,0	S.-E.	Couvert.

	mm
Février 27, 3h du soir..........	547,5
» 28, 9 du matin........	550,6
Variation....	3,1

Le baromètre n'a pas été ramené à 0°.
Température moyenne du baromètre durant les observations horaires.............. 12°,85
Le maximum...................... 14,00
Le minimum...................... 12,10

Température moyenne de Latacunga donnée par un thermomètre placé dans le sol, au rez-de-chaussée, la boule de l'instrument étant à 0^{m},33 de profondeur.

On observait à 9^{h} du matin :

	Moyenne des températures.
	°
Janvier	13,2
Février	13,3
Mars	13,1
Avril	13,0
Mai	13,9
Juin	13,3
Juillet	13,2
Août	13,3
Septembre	13,5
Octobre	13,6
Novembre	13,4
Décembre	13,4
Moyenne	13,3

Pluie recueillie à Lacatunga en 1857.

	mm
Janvier	59,8
Février	110,2
Mars	125,5
Avril	63,8
Mai	37,2
Juin	10,8
Juillet	37,2
Août	5,5
Septembre	48,5
Octobre	101,2
Novembre	21,2
Décembre	65,1
En une année	686,0

Métairie d'Antisana.

Latitude S., 0° 32′; longitude O., 80° 38′.

A 35 milles au sud-est de Quito, à la base du sommet neigeux du volcan.

Altitude de la Métairie................ 4072m
Altitude du volcan d'Antisana........... 5878m

Dates. 1831.	Heures.	Baromètre à 0°.	Température de l'air.	Remarques.
		mm	o	
Août 4.	4h soir	472,61	5,0	Neige.
	5 »	472,57	3,6	»
	7 »	473,97	2,8	Ciel découv.
	11 »	472,83	2,0	»
5.	4 matin.........	472,87	1,7	»
	8 »	473,02	2,8	»
	8.30m matin.....	473,37	2,3	»
	9 matin..........	473,27	3,4	»
	4 soir...........	472,33	3,3	Ciel couvert.

	mm
Variation diurne................	1,04
Variation de 4h soir à 11h soir....	0,20
Variation de 11 soir à 4 matin..	0,40

Durant une ascension au sommet du volcan, je fus atteint subitement d'une ophtalmie des plus graves, causée par la réverbération des neiges. Forcé de retourner à Quito, je dus renoncer à continuer les observations que j'avais commencées à la Métairie, une des stations habitées les plus élevées du globe. Des études météorologiques sur un point placé à une telle altitude, sous l'équateur même, offraient un grand intérêt. Heureusement que, quelques années plus tard, j'engageai un jeune Américain, M. Carlos Aguirre, élève distingué de l'École Centrale, à établir un observatoire à l'Antisana.

C'est certainement la première série d'observations

exécutée à une altitude peu différente de celle du sommet du mont Blanc.

J'ai extrait des registres de M. Aguirre et réduit à 0° les hauteurs maxima et minima pour en déduire la variation barométrique.

Le baromètre établi en 1846 dans la Métairie avait été construit par Bunten et comparé au baromètre de l'Observatoire de Paris.

RÉSUMÉ.

La variation diurne moyenne déduite de 374 jours d'observation est de.............. $0^{mm},52$

La plus grande variation de $1^{mm},65$ le 27 avril 1846.

La plus petite variation de $0^{mm},10$ le 23 octobre 1846.

La hauteur moyenne du baromètre, déduite des maxima et des minima observés chaque jour a été à l'Antisana :

	mm	Jours d'observation.
1845.		
Décembre........	471,37	21
1846.		
Janvier..........	471,35	31
Février..........	471,51	28
Mars............	471,78	31
Avril............	471,71	30
Mai.............	472,31	31
Juin............	472,50	30
Juillet..........	472,42	31
Août..........	472,11	31
Septembre........	471,60	30
Octobre..........	471,60	31
Novembre......	471,38	30
Décembre.........	471,31	19
Moyenne....	471,77	
Correction.....	0,50	
Hauteur moyenne corrigée	471,27	

	TEMPÉRATURE MOYENNE déduite des maxima et des minima de la journée.	TEMPÉRATURE MOYENNE déduite de la somme des observations faites d'heure en heure entre 6h du matin et 6h du soir.
1845.		
Décembre....	6°,81	7°,04
1846.		
Janvier......	6,50	6,67
Février......	5,59	5,80
Mars.......	5,88	5,99
Avril........	6,30	6,34
Mai.........	5,75	6,00
Juin	4,98	5,12
Juillet.......	3,45	3,56
Août........	3,37	3,42
Septembre....	4,14	4,12
Octobre......	5,31	5,33
Novembre....	5,75	5,81
Décembre	5,41	5,37
Moyenne...	5,18	Moyenne 5,44

Un thermomètre maintenu, pendant la nuit du 5 au 6 août 1831, à 0m,4, au fond d'un trou de mine pratiqué dans le sol de la maison d'Antisana, marquait à 8h du matin + 5°,0, la température extérieure étant de + 1°,7.

Refroidissement par rayonnement nocturne, observé à l'Antisana.

Le thermomètre à minima a indiqué :

	Moyenne.	INDICATION Maxima.	INDICATION Minima.
1845.			
Décembre.....	+ 1°,8	+ 3°,8	− 0°,5
1846.			
Janvier........	+ 2,4	+ 4,5	− 2,5
Février........	+ 1,2	+ 3,5	− 4,5

1846.	Moyenne.	Indication. Maxima.	Minima.
	°	°	°
Mars..........	+ 2,2	+ 3,5	+ 0,5
Avril	+ 1,7	+ 4,0	— 0,9
Mai...........	+ 0,4	+ 3,6	— 3,3
Juin	— 0,4	+ 3,8	— 6,2
Juillet...... ..	— 1,4	+ 1,9	— 6,4
Août..........	— 1,6	+ 0,3	— 6,6
Septembre	— 2,0	+ 1,3	— 5,6
Octobre	— 1,3	+ 1,5	— 5,7
Novembre......	— 0,5	+ 2,4	— 4,0
Décembre......	— 0,4	+ 2,2	— 2,5

L'abaissement de la température par l'effet du rayonnement nocturne explique pourquoi, fréquemment au lever du Soleil, l'herbe de la Métairie est couverte de givre, bien qu'un thermomètre suspendu dans l'air soit à plusieurs degrés au-dessus de 0°.

Pluie recueillie en dix mois à l'Antisana.

1845.	
Décembre.....................	75 mm
1846.	
Janvier.....................	142
Février.....................	101
Mars........................	133
Avril	213
Mai.........................	219
Juin........................	272
Juillet.....................	278
Août........................	382
Septembre	55
	1870

Pour l'année on aurait eu probablement $2^{m},24$, à peu près la quantité tombée à Quito. A la métairie d'Antisana,

le ciel est généralement nuageux ; on jugera du climat par ce relevé.

En 375 jours on a enregistré :

Jours où il y a eu des brouillards...........	130
» de la pluie..............	122
» de la neige..............	36
» de la grêle..............	12
» du tonnerre..............	17
Jours où le ciel a été découvert...........	34

16 décembre 1831 :

Pedron del Almuerzo, pente du Chimborazo, près Riobamba.

Altitude, 4300^m.

A 9^h matin, baromètre à 0°........	454^{mm},8
A 4^h soir, »	454,4
Différence........	0,4

L'observation de 4^h du soir a eté faite dans un brouillard très épais, un peu avant une chute de grêlons à peu près sphériques dont le diamètre atteignait 0^m,01.

C'était là une condition peu favorable pour mesurer l'amplitude de la variation barométrique ; néanmoins, on a si rarement l'occasion d'observer cette variation à de grandes altitudes que j'ai cru devoir consigner l'observation faite au Pedron del Almuerzo.

Ce qui frappe au premier abord, a dit de Humboldt, dans le phénomène des variations barométriques entre les tropiques, « c'est la non-interruption du mouvement ascendant ou descendant du mercure. Il faut toutefois déterminer le moment où la colonne atteint son minimum et ne change pas sensiblement, et le moment où elle commence de nouveau à monter. Il arrive, comme pour toutes les grandeurs susceptibles d'un maximum et d'un minimum, que l'accroissement et la diminution des marées de l'atmosphère et de l'océan, près des limites extrêmes,

sont proportionnels au carré des temps écoulés depuis les époques des maxima et des minima. Le baromètre reste par conséquent stationnaire, en apparence, avant que son mouvement devienne rétrograde. Cet état stationnaire dure plus ou moins longtemps, comme l'état du flux dans la *mer étale*. »

Je cite ce passage de l'illustre voyageur pour rappeler la tendance, bien naturelle d'ailleurs, qu'on avait de considérer les mouvements périodiques du mercure comme l'indice d'une marée accomplie dans l'atmosphère. Ainsi, en 1784, Cotte attribua les variations barométriques constatées à Mexico par le P. Alzate à une cause ayant quelques rapports avec les marées déterminées par la Lune.

Celestino Mutis assurait à de Humboldt que « le baromètre monte et descend le plus dans les quadratures, tandis qu'à l'époque des oppositions et des conjonctions les différences entre les hauteurs de 11^h du soir et 4^h matin deviennent singulièrement petites ».

J'ai entrepris, à Bogota, une série d'observations qui n'a pas confirmé l'assertion de Mutis. Dans les syzygies comme dans les quadratures, et aux heures du passage de la Lune par le méridien, je n'ai pu reconnaître l'influence lunaire sur les hauteurs barométriques, bien que j'aie fait usage d'un instrument accusant des variations de $\frac{1}{20}$ de millimètre. Ce que j'ai reconnu à Bogota, c'est que les hauteurs moyennes mensuelles sont les plus grandes en juin et juillet, les plus petites en décembre et janvier, lorsque la Terre est le plus rapprochée du Soleil.

Bogota.

Hauteur barométrique moyenne :

	mm		mm
Juin	561,57	Janvier...	560,65
Juillet....	561,52	Décembre.	560,22
Moyenne.	561,55	Moyenne.	560,46

Les observations faites dans d'autres localités ont été :

Quito.

	mm		mm
Juin	547,35	Janvier...	546,37
Juillet....	547,70	Décembre.	546,62
Moyenne.	547,53	Moyenne.	546,50

Latacunga.

	mm		mm
Juin	550,35	Janvier...	550,10
Juillet....	550,37	Décembre.	549,79
Moyenne.	550,36	Moyenne.	549,94

Antisana.

	mm		mm
Juin	472,50	Janvier...	471,35
Juillet....	472,42	Décembre.	471,36
Moyenne.	472,46	Moyenne.	471,30

Caracas.

En prenant la moyenne des quatre années d'observations faites par M. Aveledo, on trouve aussi que la hauteur du mercure est plus faible au solstice d'hiver qu'au solstice d'été.

Hauteur barométrique moyenne :

	mm		mm
Juin	684,67	Janvier...	683,85
Juillet....	684,36	Décembre.	684,05
Moyenne.	684,52	Moyenne.	683,94

Mais, en prenant isolément les années 1868 et 1869, on ne trouve plus de différence dans le même sens.

1868.

	mm		mm
Juin	684,30	Janvier...	684,34
Juillet....	684,17	Décembre.	684,37
Moyenne.	684,24	Moyenne.	684,35

1869.	mm		mm
Juin	683,93	Janvier...	684,46
Juillet....	685,24	Décembre.	684,93
Moyenne.	684,59	Moyenne.	684,69

L'observateur hollandais, dont le nom est resté inconnu, terminait sa lettre datée de Surinam, dans laquelle il annonçait la découverte des variations horaires barométriques, par cette phrase : « On désire que les philosophes d'Europe fassent leurs conjectures là-dessus. » Soixante-dix-sept ans plus tard, près de ces mêmes côtes de Surinam, sur les bords de l'Orénoque, de Humboldt disait, non sans une certaine tristesse : « Quant aux conjectures des philosophes d'Europe, que le correspondant du journal littéraire de la Haye désirait connaître, on ne peut pas en offrir de bien satisfaisantes. »

Aujourd'hui, on pourrait reproduire la réflexion de de Humboldt si les philosophes d'Europe n'avaient constaté dans l'atmosphère des phénomènes périodiques analogues à celui accusé par le baromètre et dus peut-être à une même cause : les variations horaires de la déclinaison de l'aiguille aimantée, de l'intensité du magnétisme, de la tension électrique dans l'air.

Résumé des observations barométriques, faites dans le voisinage de l'Équateur, entre le 11e degré de latitude N. *et le 5e degré de latitude* S., *depuis le niveau de la mer jusqu'à l'altitude de* 4300m.

AU NIVEAU DE LA MER.

LOCALITÉS.	TEMPÉRATURES moyennes.	HAUTEURS du mercure dans le baromètre à la température de 0°.	VARIATIONS DIURNES amplitude moyenne.	la plus grande.	la plus petite.	NOMBRE d'observations.	OBSERVATEURS.	REMARQUES.
	°	mm	mm	mm	mm		MM.	
La Guayra........	27,6	760,4	2,54	2,89	2,04	12	Boussingault et Rivero.	Sur l'Atlantique.
Cartagena...... ..	27,9	759,2	2,32	4,80	0,80	27	J. Acosta.	»
Santa-Marta.	27,9	759,5	2,52	2,67	2,37	2	B. Lœwy.	»
Payta.......... .	27,1	758,5	2,92	3,78	1,88	4	Duperrey.	Sur l'océan Pacifique.
Payta.....	//	756,6(?)	3,45	3,78	2,83	8	Boussingault.	»
Payta.............	//	759,7	3,08	3,90	2,47	9	De Tessan.	»
Tumaco....... ...	26,5	759,6	1,71	//	//	1	Boussingault.	»
San Buenaventura.	//	758,4	2,64	//	//	1	»	»

Résumé des observations barométriques.

AU-DESSUS DU NIVEAU DE LA MER.

LOCALITÉS.	ALTITUDES.	TEMPÉRATURES moyennes.	HAUTEURS du mercure dans le baromètre à la température de 0°.	VARIATIONS DIURNES amplitude moyenne.	la plus grande.	la plus petite.	NOMBRE d'observations.	OBSERVATEURS.	REMARQUES.
	m	o	mm	mm	mm	mm		MM.	
Caracas	936	20,4	684,6	2,81	3,23	2,47	8	Boussingault et Rivero.	Venezuela.
Caracas	//	17,0	//	2,97	4,17	1,65	13	Humboldt.	
La Vittoria	561	25,5	713,8	3,30	//	//	1	Boussingault et Rivero.	Venezuela.
Maracay	439	25,5	723,9	4,19	4,87	3,60	5	» »	Près le lac Tacarigua.
San Luis de Cura	262	27,4	735,6	3,30	//	//	1	Boussingault.	»
Nueva Valencia	488	25,8	719,9	3.95	4,31	3,55	3	Boussingault et Rivero.	»
San Carlos	169	27,4	745,9	4,36	4,40	4,33	2	Boussingault.	Venezuela.
Tocuyo	629	26,0	708,4	3,43	4,48	2,65	5	»	»
Merida	1619	22,0	632,9	1,83	1,97	1,69	2	»	Vallée de Cauca.
Pamplona	2311	16,5	583,0	2,13	2,70	1,55	2	»	Cordillère orientale.
Santa Fé de Bogota	2641	14,5	560,98	2,28	3,58	0,14	348	Boussingault et Rivero.	
»	//	//	//	2,23	3,95	1,31	180	José de Caldas.	
Ubaté	2562	15,5	565,4	2,12	//	//	1	Boussingault.	Plateau de Bogota.

Chiquinquira.......	2597	17,2	564,3	1,67	//	//	1	»	»
Velez..	2198	20,5	591,9	2,14	//	//	1	»	Socorro.
Honda............	270	27,9	738,3	4,26	4,61	3,94	3	»	Vallée de la Magdalena.
»	//	//	738,9	4,75	5,03	4,48	2	Lœwy.	»
Tocayma...	455	28,1	722,6	3,71	//	//	1	Boussingault.	»
Ibagué............	1323	21,8	654,5	3,10	3,95	2,31	12	»	»
Antioquia..........	629	26,0	708,2	4,40	//	//	1	»	Rio Cauca.
Rio Negro.	2126	17,0	595,3	3,97	4,72	3,47	8	»	Vallée de Cauca.
Sonson............	2535	14,0	567,3	1,32	1,67	0,76	5	»	Province d'Antioquia.
Rodeo près Marmato.	1709	19,5	626,1	2,75	3,23	1,45	16	»	Près Supia.
Marmato...........	1567	20,4	646,5	3,59	4,25	3,10	9	»	Casa del Director.
Rio Sucio.	1818	19,3	618,3	2,64	3,05	2,29	12	»	Vallé du Cauca.
Cartago...........	978	24,5	681,9	4,17	5,92	2,33	7	»	»
Popayan...........	1809	18,9	623,1	3,71	//	//	1	»	»
Anserma Nuevo	1050	26,4	674,8	3,00	3,79	2,22	2	»	»
San Martin.........	432	27,5	7240,	3,25	4,29	2,76	3	Boussingault et Rivero.	Llanos E de Bogota.
Marayal...........	236	32,7	741,3	4,69	//	//	1	Boussingault.	Rio Meta.
Cariben...........	//	32,6	754,6	3,88	//	//	1	Rivero et Roulin.	Orénoque.
Pasto.............	2610	14,0	565,4	1,67	//	//	1	Boussingault.	
Novita............	180	26,5	745,1	3,19	3,38	3,00	2	»	Choco, rio San Juan.
Quito.............	2910	15,2	546,0	1,56	3,83	0,45	16	»	
»	//	//	//	2,10	3,46	0,96	279	Aguirre.	
Latacunga.........	2860	13,3	550,13	2,77	3,88	2,28	365	Cassola.	Au sud de Quito.
Métairie d'Antisana.	4072	4,4	472,8	1,04	//	//	1	Boussingault.	A la base du volcan.
»	//	//	471,3	0,52	1,65	0,10	374	Aguirre.	»

DE L'ÉTHÉRIFICATION DES ACIDES MINÉRAUX;

Par M. A. VILLIERS.

INTRODUCTION.

1. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont établi les lois des équilibres qui s'établissent lorsqu'un acide organique et un alcool sont en présence.

J'ai entrepris, d'après les conseils de M. Berthelot, l'étude méthodique des équilibres qui s'établissent entre les acides minéraux et l'alcool.

Cette étude a été ébauchée par M. Berthelot, qui a indiqué plusieurs des résultats de l'éthérification des acides minéraux. Ces indications sont surtout relatives à l'éthérification de l'acide sulfurique. J'aurai à les citer à cette occasion.

J'ai exécuté ce travail au Collège de France. Je prie mon savant maître de recevoir ici l'hommage de ma sincère reconnaissance pour le soin qu'il a pris de me guider dans mes recherches.

2. Indiquons l'objet général de ce travail.

Lorsqu'un acide organique monobasique et un alcool sont en présence, les seuls produits de la réaction sont l'éther, formé par l'acide et par l'alcool, et l'eau mise en liberté par la formation de ce dernier. Ces deux corps restant en présence avec l'acide et l'alcool non éthérifiés, deux réactions inverses sont possibles : l'une, directe, de l'acide sur l'alcool, tendant à produire l'éther; l'autre, inverse, de l'eau éliminée tendant à décomposer l'éther formé.

De là résulte, au bout d'un temps suffisant, un certain équilibre exprimé par un coefficient d'éthérification qui

est sensiblement le même pour les acides à fonction simple et les alcools primaires pris dans des rapports équivalents.

Avec un acide bibasique, il se forme à la fois un éther neutre et un éther acide, le coefficient total d'éthérification demeurant sensiblement le même que dans le cas des acides monobasiques.

L'action d'un acide minéral peut aussi donner lieu aux mêmes produits, et, dans ce cas encore, deux réactions inverses peuvent avoir lieu, les mêmes que précédemment. Mais la limite du coefficient d'éthérification n'est pas connue, non plus que la vitesse de la combinaison.

Ce n'est pas tout. Si la température s'élève, on voit apparaître, avec les hydracides ou avec l'acide sulfurique, un nouveau produit, l'éther ordinaire, et sa formation rend possibles de nouvelles réactions qui s'ajoutent aux précédentes dans le système complexe qui en résulte. M. Berthelot a développé le mécanisme général de ces réactions ([1]), qui conduisent à une théorie nouvelle de la formation même de l'éther ordinaire.

Cette formation d'éther ordinaire est produite avec mise en liberté d'une quantité d'eau équivalente, dont l'action s'ajoutera à celle de l'eau déjà contenue dans le mélange ou formée par la réaction initiale. En outre, l'acide exercera sur l'éther ordinaire une réaction particulière, réglée par un nouvel équilibre, dans lequel intervient l'action de l'alcool sur l'éther formé par l'acide et l'alcool.

La complexité du système peut devenir beaucoup plus grande encore, quoique toujours réglée par des lois d'équilibre analogues, ainsi que M. Berthelot l'a développé. L'action de l'acide sulfurique, par exemple, peut donner naissance non seulement à de l'éther ordinaire, mais encore à de l'éthylène, sur lequel il agit réciproquement pour

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 116.

régénérer l'acide éthylsulfurique. On conçoit ainsi la possibilité de plusieurs réactions nouvelles.

Je n'ai pas étudié les équilibres qui peuvent correspondre à des systèmes aussi complexes, et je me suis borné : 1° aux équilibres qui se produisent dans les systèmes où l'éther ordinaire ne se produit pas; 2° à ceux où il existe, et dans lesquels il entre en jeu, dans les réactions simultanées qui peuvent se produire.

3. Il y a lieu, dans l'étude de l'éthérification, de s'occuper de deux sortes de questions : questions de limite et question de vitesse.

I. — Limite.

4. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré que, lorsqu'un acide organique et un alcool sont mis en présence, une limite s'établit entre l'action directe de l'acide sur l'alcool et l'action inverse de l'eau mise en liberté sur l'éther résultant de la première réaction, et que cette limite est indépendante de la température.

Nous aurons donc à chercher si une limite existe dans le cas des acides minéraux, et aussi si cette limite est indépendante de la température. Cette double question devra être résolue dans les deux cas où l'éther ordinaire se produit ou non dans le système final.

5. La limite qui s'établit dans l'éthérification des acides organiques est aussi, du moins sensiblement, indépendante de la nature de l'alcool primaire et de l'acide à fonction simple mis en présence; elle est indépendante même du degré de basicité de ce dernier, pourvu que cet acide soit toujours mis en présence d'une quantité équivalente d'alcool.

Nous verrons qu'il n'en est pas de même dans le cas des acides minéraux, et nous aurons à expliquer la cause de cette différence.

6. Cette limite dépend des proportions relatives de

l'acide et de l'alcool, la limite de l'éthérification de l'acide s'élevant à mesure qu'augmente la proportion d'alcool, la proportion d'alcool éthérifié étant de même plus grande en présence d'un excès d'acide.

Nous obtiendrons en général des résultats semblables avec les acides minéraux. Nous aurons cependant à noter et à expliquer quelques exceptions.

7. La limite dépend encore de la quantité d'eau qui entre dans les proportions initiales du mélange, et, dans le cas des acides organiques, elle s'abaisse d'une manière continue, sans jamais cependant devenir nulle.

Nous verrons que les acides minéraux se comportent différemment sur ce dernier point, la réaction cessant à partir du terme où ils forment avec l'eau certains hydrates définis.

II. — Vitesse.

8. Pour les acides minéraux, comme pour les acides organiques, la vitesse d'éthérification dépend de la température et de la dilution du système; elle dépend aussi de la nature des alcools, et surtout de l'acide mis en présence. On sait avec quelle rapidité se produit l'éthérification de l'acide sulfurique. J'ai reconnu que les vitesses d'éthérification des trois hydracides augmentent dans l'ordre suivant :

Acide chlorhydrique;
Acide bromhydrique;
Acide iodhydrique.

Les deux derniers acides s'éthérifient plus vite que les acides organiques, et j'ai pu obtenir la limite dans un grand nombre de cas. L'éthérification de l'acide chlorhydrique se fait au contraire avec une extrême lenteur, et je n'ai pu obtenir pour cet acide que les limites à 100°. Aussi en placerai-je l'étude après celle des deux autres, pour lesquels j'ai pu comparer les limites à diverses températures.

9. Le présent travail comprend l'étude de l'éthérifica-

tion des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et de l'acide sulfurique.

J'adopterai l'ordre suivant :

1° Éthérification de l'acide bromhydrique;

2° Éthérification de l'acide iodhydrique;

3° Éthérification de l'acide chlorhydrique;

4° Éthérification de l'acide chlorhydrique en présence de divers alcools;

5° Éthérification de l'acide sulfurique.

Ce dernier cas présente un intérêt particulier, l'acide sulfurique, acide bibasique, pouvant former à la fois un éther acide et un éther neutre. J'ai étudié d'une manière spéciale les conditions de formation de ce dernier.

CHAPITRE I.

ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE.

L'éthérification de l'acide bromhydrique et surtout celle de l'acide iodhydrique se font rapidement dès la température ordinaire, et, dans le cas des liquides les plus acides, l'éther bromhydrique et l'éther iodhydrique se déposent en formant une couche inférieure, cette séparation ayant lieu rapidement pour le dernier acide et au bout d'un temps assez considérable pour le premier. Il est évident que l'équilibre final vers lequel tend le mélange doit être modifié par cette séparation d'éther; mais celle-ci ne se produit pour l'acide bromhydrique que lorsque l'éthérification est très avancée, et elle n'a pas lieu pour les liqueurs contenant peu d'acide bromhydrique. Elle est du reste, à la température ordinaire, très peu considérable, même dans le cas des solutions concentrées. J'aurai soin d'indiquer dans tous les cas les liquides qui cessent d'être homogènes [1].

[1] Les solutions ont été conservées dans des fioles scellées. Dans les cas où elles devaient se séparer en deux couches par suite de l'éthérification,

I. — Acide bromhydrique et alcool absolu.

Température ordinaire. — Le Tableau suivant indique la marche de l'éthérification de l'acide bromhydrique à la température ordinaire. Il donne les proportions d'acide (sur 100 parties) éthérifiées aux diverses époques. Ces nombres, de même que tous ceux qui sont contenus dans les Tableaux suivants, représentent le *coefficient d'éthérification* tel qu'il a été défini par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

	Coefficients d'éthérification $C^4H^6O^2$ +	
Durée.	$\frac{1}{2}$ HBr (¹).	$\frac{1}{10}$ HBr.
1 jour (juillet).......	18,3	3,8
2 jours (août).......	26,5	5,2
7 »	41,0	10,7
26 »	53,6	23,3
78 » (octobre).....	60,0	34,1
161 » (janvier)......	65,5	38,7
288 » (mai)........	66,6	42,8
406 »	67,2	49,0
657 »	68,0	52,5

On voit que l'éthérification de l'acide bromhydrique se fait avec une vitesse beaucoup plus grande que celle des acides organiques, tels que l'acide acétique. C'est ainsi qu'au bout de quatorze jours la proportion éthérifiée dans un

elles ont été placées à l'avance dans des ampoules pesées vides et pleines, et les dosages ont été effectués sur la totalité du liquide contenu dans ces ampoules.

Je me suis servi d'alcool bien purgé d'eau par la baryte, d'après le procédé indiqué par M. Berthelot. Les hydracides ont été soigneusement desséchés et l'alcool refroidi avec de l'eau glacée.

(¹) Très petite couche d'éther bromhydrique à la fin.

mélange à équivalents égaux d'alcool et d'acide acétique [1] est seulement 11,0 ; la limite dans un pareil mélange n'est atteinte qu'en plusieurs années. Or, la première solution paraît avoir atteint sensiblement cette limite au bout de quatre cents jours.

Celle-ci, par suite de l'hétérogénéité du système, doit être un peu différente de ce qu'elle serait si la liqueur était restée homogène ; cependant la couche d'éther bromhydrique séparé est extrêmement petite, et la limite ne doit pas être notablement altérée par cette séparation.

La valeur numérique de cette limite peut donner lieu ici à une première remarque fort importante ; cette limite, voisine de 68, est en effet fort différente de celle que MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont trouvée pour les acides organiques dissous dans la proportion de $1^{éq}$ d'acide pour $2^{éq}$ d'alcool, et qui est 83 environ.

Température de 44° [2]. — Voici un autre résultat que rien dans l'étude de l'éthérification des acides organiques ne faisait prévoir : la limite d'éthérification de l'acide bromhydrique n'est pas fixe, et elle s'accroît avec la température. La limite atteinte par le premier mélange maintenu à une température constante de 44° a été 79,6 [3], fort supérieure, comme on voit, à la limite correspondant à la température ordinaire, soit 68,0.

La deuxième liqueur, contenant au début $\frac{1}{10}$HBr atteint

---

(1) Il faut remarquer qu'un mélange plus dilué, contenant $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'acide acétique pour 1 d'alcool, s'éthérifierait encore plus lentement.

(2) Dans tous mes essais à une température supérieure à la température ordinaire, je me suis servi de l'étuve de M. d'Arsonval, dont le régulateur ingénieux permet, comme on sait, de maintenir la température absolument constante.

(3) Couche inférieure occupant les deux cinquièmes du volume total. La limite à 44° est atteinte après cent cinquante jours.

à 44° une limite égale à 59,9, et la réalité de cette limite a été contrôlée par l'étude de la décomposition inverse de l'éther bromhydrique, ainsi que nous le verrons plus loin. Cette dernière liqueur reste homogène.

Nous voyons d'abord que cette limite est inférieure à celle qui correspond à la première liqueur contenant cinq fois plus d'acide pour un même poids d'alcool. Ce résultat est contraire à celui qu'on observe avec les acides organiques, pour lesquels la proportion éthérifiée augmente avec la proportion d'alcool en excès. Mais on ne peut guère en tirer, dans le cas de l'acidebromhydrique, aucune conclusion rigoureuse, à cause des perturbations produites par le défaut d'homogénéité de la liqueur la plus concentrée, d'où résulte probablement un accroissement dans la proportion de l'éther formé.

Faisant abstraction de la limite atteinte à 44° par le premier liquide, lequel ne reste pas homogène, comparons encore la limite atteinte par le deuxième liquide, resté homogène à 44°, avec celle qui est atteinte par l'acide acétique en présence de la même proportion d'alcool ; la limite correspondant à l'acide bromhydrique est égale à 59,9 ; celle qui correspond à l'acide acétique est, d'après les résultats de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, voisine de 93,0, et surpasse la première de plus de moitié.

De ces comparaisons il résulte :

1° Que la limite de l'éthérification de l'acide bromhydrique, à des températures où la formation de l'éther ordinaire n'a pas lieu, n'est pas fixe, et qu'elle croît, au contraire, avec la température ;

2° Que les limites atteintes à ces mêmes températures sont inférieures à celles qui correspondent aux acides organiques.

Température de 100°. — A 100°, l'éther ordinaire entre en jeu dans l'équilibre.

Remarquons dès maintenant que, lorsque de l'action d'un acide sur un alcool résulte la formation de l'éther ordinaire, cette formation entraîne la mise en liberté d'une quantité équivalente d'acide et d'eau, en même temps que la disparition d'une quantité équivalente d'alcool. L'acide qui reste se trouve donc en présence d'une quantité d'alcool moins considérable et d'une quantité d'eau plus grande. Il est vrai qu'il peut exercer sur l'éther ordinaire une action propre ; mais cette action a pour effet la production d'éther bromhydrique, d'alcool et d'eau, et ne peut par conséquent que reproduire les corps qui se trouvaient primitivement dans le système ; il semble donc que, du moment que de l'éther ordinaire subsiste dans l'équilibre final, la limite de l'éthérification doive être abaissée, et c'est en effet ce qui a lieu pour l'acide sulfurique, ainsi que nous le verrons.

Pour l'acide bromhydrique cependant, les limites à 100° sont encore supérieures à celles qui sont atteintes à la température de 44°. En effet, la limite devient 88,7 pour la première liqueur et 80,1 pour la seconde [1], cette

---

[1] J'ai commencé par vérifier l'action que pouvait exercer l'acide chlorhydrique sur le verre que j'ai employé. Voici les résultats obtenus avec une solution aqueuse d'acide bromhydrique et d'acide chlorhydrique :

	Acide trouvé.	
	HBr.	HCl.
Solution primitive	48,43	24,20
Après 48 heures	48,02	23,70
Après 12 jours	47,98	22,43

On voit que l'action sur le verre des hydracides en solution aqueuse est sensible et qu'elle est plus grande pour l'acide chlorhydrique que pour l'acide bromhydrique. Cependant, l'attaque du verre est faible au bout de quarante-huit heures, surtout pour l'acide bromhydrique. Or, les équilibres à 100° sont atteints avant cet intervalle de temps. Du reste, la présence de l'alcool paraît diminuer l'attaque du verre; c'est ce que montre la fixité des limites que j'ai obtenues à 100°. J'ajouterai que, pour des solutions alcooliques contenant les hydracides avec de l'eau et non éthérifiables à 100°, je n'ai pas observé de perte de titre sensible.

dernière limite ayant été contrôlée encore par l'étude de la décomposition inverse de l'éther bromhydrique.

Je réunis dans un même Tableau ces diverses limites.

	Limites $C^4H^6O^2$ +	
	$\frac{1}{2}$ HBr.	$\frac{1}{10}$ HBr.
A la température ordinaire..... . .	68,0	»
A 44°........................	79,6	59,9
A 100°..	88,7	80,1

Nous tâcherons d'expliquer tout à l'heure cet accroissement de la limite, ainsi que la différence entre la limite de l'acide bromhydrique et celle des acides organiques. Étudions auparavant l'éthérification en présence de l'eau, qui va nous présenter des faits du même ordre.

II. — Acide bromhydrique, alcool et eau.

Température ordinaire. — Voici les coefficients d'éthérification obtenus après six cent cinquante-sept jours pour des solutions d'acide bromhydrique dans des mélanges d'alcool et d'eau :

Formules.	Coefficients d'éthérification.
$\frac{1}{2}$HBr + $C^4H^6O^2$ (1)........	68,0
+ 2HO............. ..	32,7
+ 10HO..............	0
$\frac{1}{10}$HBr + $C^4H^6O^2$.....................	52,5
+ 2HO	0

Contrairement à ce qui a lieu pour les acides organiques, l'éthérification cesse complètement à partir d'une certaine

(1) Dans cette liqueur et dans la suivante, une couche très petite d'éther bromhydrique est séparée au bout d'une année.

dilution. Je n'insisterai pas ici sur la limite même de dilution où ce fait commence à se produire, mais les exemples qui suivent montrent que cette limite s'élève avec la température.

Températures de 44° et de 100°.

Formules.	Limites à 44° (1).	Limites à 100° (2).
$\frac{1}{2}$HBr + $C^4H^6O^2$	79,6	88,7
+ 2HO	57,8	72,6
+ 10HO	4,0	20,5
$\frac{1}{10}$HBr + $C^4H^6O^2$	59,9	80,1
+ 2HO	4,5	19,8
+ 10HO	0	0

III. — Décomposition inverse de l'éther bromhydrique.

Comme tous les éthers en général, l'éther bromhydrique est lentement décomposé par l'eau avec formation d'acide et d'alcool ; mais la décomposition est incomplète si la quantité d'eau n'est pas très considérable, et elle tend vers une limite qui doit être la même que celle que l'on observe dans l'action directe de l'acide sur l'alcool, de sorte que l'on a ainsi le moyen de vérifier l'existence de la limite trouvée dans ce dernier cas. Cette vérification présente ici un intérêt particulier, vu la différence des limites observées à la température ordinaire et aux températures élevées,

(1) A 44°, les deux premières liqueurs se séparent en deux couches, la couche inférieure formée par l'éther bromhydrique, occupant environ les deux cinquièmes du volume total pour la première et le tiers pour la seconde.

(2) Ces diverses liqueurs, chauffées à 100°, contiennent de fortes proportions d'éther ordinaire; les liqueurs de la première série se séparent en deux couches distinctes, la couche supérieure étant formée par un mélange d'éther ordinaire et d'éther bromhydrique. Les liqueurs de la deuxième série restent homogènes.

et la complexité plus grande du système à 100° par suite de la production de l'éther ordinaire.

J'ai fait, dans ce but, divers mélanges contenant les mêmes éléments que ceux qui m'avaient servi à étudier l'action directe de l'acide bromhydrique sur l'alcool, mais contenant tout l'acide à l'état d'éther, en me bornant aux mélanges qui restaient homogènes dès le début.

A la température ordinaire, la limite de décomposition n'a pu être atteinte après cinq cent soixante-douze jours. Voici les coefficients d'éthérification trouvés après ce temps :

Formules des liqueurs correspondantes dans l'étude de l'éthérification directe.	Coefficients d'éthérification trouvés: dans la décomposition de l'éther bromhydrique.	dans l'éthérification directe après 657 jours.
$\frac{1}{10}$HBr + $C^4H^6O^2$	90,4	52,5
+ 2 HO.	65,9	0

Remarquons que la seconde liqueur tend vers une décomposition complète. On voit qu'on est bien loin de la limite à la température ordinaire après dix-neuf mois.

J'ai pu, au contraire, atteindre la limite de la décomposition à 44° et à 100°, et je l'ai trouvée égale à celle que j'avais obtenue dans l'éthérification directe.

	Limites trouvées			
	dans la décomposition de l'éther bromhydrique		dans l'éthérification directe	
Formules.	à 44°.	à 100°.	à 44°.	à 100°.
$\frac{1}{10}$HBr + $C^4H^6O^2$	60,0	79,2	59,9	80,1
+ 2HO. .	5,8	»	4,5	»

IV. — Acide bromhydrique et éther ordinaire.

L'acide bromhydrique, chauffé avec l'alcool anhydre ou étendu d'eau, donne lieu à une formation d'éther ordinaire. Ce dernier intervient donc dans l'équilibre par suite du changement qu'il amène dans les proportions relatives des corps qui restent en présence, par suite aussi de son action propre sur les hydracides. J'ai été conduit à étudier cette dernière action.

Théoriquement, $1^{éq}$ d'un acide en présence de $1^{éq}$ d'éther peut donner $1^{éq}$ d'éther normal, formé par l'acide et par l'alcool, en mettant en liberté $1^{éq}$ d'alcool, lequel peut à mesure réagir sur l'acide en excès. On doit donc trouver une limite d'éthérification plus élevée qu'avec l'alcool ordinaire. Mais la formation de l'éther ordinaire par l'action directe des hydracides sur l'alcool à haute température montre que la réaction précédente ne peut pas se faire d'une manière complète et doit tendre vers une limite déterminée.

L'acide bromhydrique attaque l'éther dès la température ordinaire. L'éthérification est même beaucoup plus rapide qu'avec l'alcool, ainsi que le montre l'exemple suivant d'une solution d'acide bromhydrique dans l'éther.

Éther et acide bromhydrique. — Acide initial, 27,01 *pour* 100.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Immédiatement	0
Après 3 jours	61,9

La liqueur précédente, qui était restée homogène au début, se sépare en deux couches au bout d'un jour; la couche inférieure, aqueuse et contenant de l'acide bromhydrique et un peu d'éther bromhydrique, diminue en-

suite en se dissolvant dans la couche supérieure, par suite de la destruction ultérieure de l'éther.

V. — Conclusions relatives a l'éthérification de l'acide bromhydrique.

Revenons sur les faits distincts que nous avons constatés dans l'éthérification de l'acide bromhydrique.

Nous avons vu que l'éthérification cesse complètement à partir d'une certaine dilution.

Ce fait doit être attribué à la perte d'énergie qu'éprouve l'acide bromhydrique par suite de sa dilution dans l'eau, perte d'énergie qui le rend impropre à produire les réactions que produit l'acide anhydre ou ses premiers hydrates. Si l'on admet, en effet, que seuls l'acide bromhydrique ou ses premiers hydrates soient susceptibles de s'éthérifier en présence de l'alcool, il est évident que l'éthérification ne peut avoir lieu dans un mélange où la proportion d'eau initiale est telle que cet acide anhydre ou ces premiers hydrates ne puissent y exister, même à l'état de dissociation.

Si on élève la température, la dissociation des hydrates de l'acide bromhydrique qui en résultera aura pour effet d'élever la limite à partir de laquelle cesse l'éthérification, et c'est en effet ce que nous avons constaté.

Nous trouvons donc ici une nouvelle application de la conception féconde par laquelle M. Berthelot [1] regarde les dissolutions des hydracides comme des solutions des hydrates les plus concentrés, et même d'acide anhydre, dans les hydrates les plus avancés, cet acide anhydre et ces premiers hydrates existant dans le mélange dans des proportions déterminées par les conditions de leur propre disso-

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 144.

ciation et pouvant manifester directement leur action individuelle dans les réactions chimiques.

Nous étudierons d'une manière spéciale, à propos de l'acide chlorhydrique, la valeur même de la limite où la dilution n'a plus lieu.

Nous avons vu, en second lieu, que les limites de l'éthérification de l'acide bromhydrique aux températures peu élevées sont inférieures à celles qui correspondent aux acides organiques, et que ces limites ne sont pas fixes, mais qu'elles croissent avec la température.

Il semble au premier abord que l'on pourrait attribuer l'infériorité relative des limites d'éthérification de l'acide bromhydrique à l'action de l'eau mise en liberté par la portion de l'acide éthérifiée sur la portion qui ne l'est pas, et qui amènerait cette dernière à un état d'hydratation où il ne pourrait plus agir sur l'alcool ; mais il est facile de voir que cette explication n'est pas admissible. Considérons, en effet, le cas d'un mélange ne contenant pas d'eau dans sa composition initiale : pour que l'hydratation produite par l'eau éliminée par l'éthérification sur la portion d'acide non éthérifiée fût assez grande pour l'empêcher de réagir sur l'alcool, il faudrait, comme on peut s'en assurer d'après les résultats relatifs à l'éthérification des mélanges contenant de l'eau au début, qu'elle fût dans des proportions considérables par rapport à la quantité d'acide non éthérifiée; il faudrait donc que la proportion de l'acide éthérifié fût déjà considérable.

Je pense que l'on peut expliquer la petitesse de la limite observée en admettant que les hydracides forment avec l'alcool des combinaisons définies, analogues aux hydrates définis qu'ils forment avec l'eau. Ces alcoolates, formés avec dégagement de chaleur, seraient incapables par eux-mêmes de réagir sur l'alcool, leur chalenr de formation étant supérieure à celle dégagée par l'éthérification, s'ils n'étaient eux-mêmes dans un état de dissociation variable avec la

température; leur action sur l'alcool pourra se produire dans les proportions mêmes de leur dissociation ([1]).

Cette hypothèse expliquerait ainsi l'infériorité relative des limites atteintes par les hydracides aux températures peu élevées.

Dans les mélanges contenant de l'eau soit au début, soit à la suite d'une éthérification initiale, l'alcool serait, soit totalement, soit partiellement, déplacé par cette eau dans ces alcoolates. Dans ce dernier cas, on n'aurait plus seulement en présence dans le système l'alcool, l'acide, leur éther et l'eau, mais encore l'hydrate et l'alcoolate formés par l'acide avec l'eau et l'alcool, et ces derniers entreraient en jeu dans l'équilibre chacun dans un état de dissociation particulier, variable avec les proportions du mélange et avec la température. Ajoutons que, dans les conditions où l'éther ordinaire peut se produire, l'hydracide pourra aussi se combiner avec lui et former un composé dont l'influence pourra se faire sentir d'une manière spéciale sur le système. L'éther bromhydrique lui-même pourra donner lieu à la formation de composés semblables, et l'on voit ainsi combien l'équilibre se complique.

L'existence de ces composés des acides minéraux et de l'alcool ou de l'éther paraît fort probable. Elle est très nettement indiquée par les chaleurs considérables que ces acides dégagent en se dissolvant dans ces deux liquides, même dans des conditions où l'éthérification n'a pas lieu, comme dans la dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'alcool. L'élévation de température est au contraire fort petite et même probablement négative dans certains cas, quand on dissout les acides organiques dans l'alcool.

Nous verrons que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique paraissent être sans action sur l'éther à la tempéra-

---

([1]) *Voir* Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 680.

ture ordinaire, et que le titre des mélanges de ces acides avec l'éther ne change pas à cette température, même au bout d'une année. Cependant l'acide chlorhydrique se dissout dans l'éther avec un grand dégagement de chaleur, de même que l'acide sulfurique, et l'on sait avec quelle avidité ce dernier retient les vapeurs d'éther.

Il est donc probable qu'il se fait entre les acides et l'alcool ou l'éther, peut-être même aussi l'éther bromhydrique, de véritables combinaisons, combinaisons dans lesquelles l'alcool et l'éther sont du reste immédiatement déplacés par l'eau, ce qui explique la difficulté que l'on éprouve à les constater.

Rappelons qu'il existe, du reste, de pareilles combinaisons bien définies et cristallisées, formées par les hydracides avec la dulcite, alcool hexatomique ([1]).

On pourrait manifester l'existence de ces alcoolates par la cristallisation; mais il faudrait pour cela atteindre probablement une température extrêmement basse, si l'on en juge d'après la relation qui existe entre le point de fusion de la glace et ceux des hydrates cristallisés des hydracides, relation qui donne à supposer que les combinaisons formées par les hydracides avec l'alcool et l'éther doivent avoir un point de fusion inférieur à celui de ces deux corps.

Pour mon compte, j'ai vainement cherché à faire cristalliser les solutions des hydracides dans l'alcool. J'ai soumis, par exemple, une solution non éthérifiée d'acide bromhydrique dans l'alcool à la température obtenue en faisant passer un courant d'air dans le chlorure de méthyle, en ayant soin de maintenir la dissolution saturée à cette température par un courant de gaz bromhydrique, sans pouvoir en déterminer la cristallisation. Dans ces conditions,

---

([1]) G. Bouchardat, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 167.

l'alcool peut cependant dissoudre une fois et demie son poids d'acide bromhydrique.

Je n'en admettrai pas moins l'existence de ces combinaisons, qui permet d'expliquer l'infériorité de la limite d'éthérification des hydracides.

L'accroissement de cette limite avec la température est aussi expliqué par la dissociation de ces combinaisons, ainsi que par celle des hydrates.

Nous allons retrouver des faits tout à fait analogues dans l'étude de l'éthérification de l'acide iodhydrique.

CHAPITRE II.

ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE.

La vitesse de l'éthérification de l'acide iodhydrique est tellement considérable, que, pendant la préparation des liqueurs concentrées, la moitié de l'acide éthérifiable est transformée en éther iodhydrique. C'est ainsi que, dans une solution contenant $0^{éq},5$ d'acide iodhydrique pour $1^{éq}$ d'alcool, le coefficient d'éthérification, immédiatement après la dissolution de l'hydracide, s'est élevé jusqu'à 33,8, bien que la solution ait été refroidie avec soin. Une telle solution, aussitôt qu'elle a été préparée, précipite abondamment par l'eau. L'éthérification est au contraire presque nulle pendant la préparation des liqueurs étendues, et l'on peut ajouter de l'eau dans une solution récente et contenant seulement $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'acide iodhydrique dans $1^{éq}$ d'alcool, et même dans des liqueurs plus concentrées, sans produire la moindre précipitation [1].

---

[1] Les diverses solutions d'acide iodhydrique ont été maintenues dans l'obscurité.

I. — Acide iodhydrique et alcool absolu.

Température ordinaire. — Le Tableau suivant donne la marche de l'éthérification de l'acide iodhydrique dans deux solutions analogues à celles qui ont été étudiées pour l'acide bromhydrique, et qui ont été préparées et dosées aux mêmes époques :

Durée.	Coefficients d'éthérification $C^4H^6O^2$ + $\frac{1}{2}$HI [1].	$\frac{1}{10}$HI.
Immédiatement	33,0	0,3
1 jour (août)	53,4	6,9
2 jours	56,8	9,5
7 »	69,1	19,9
26 »	69,8	37,0
78 » (octobre)	71,4	»
159 » (janvier)	71,4	54,9
404 »	»	59,5
657 »	»	61,0

1° *Vitesse.* — Nous avons déjà remarqué la forte proportion d'acide iodhydrique formé pendant la préparation de la première liqueur. On voit que l'acide iodhydrique s'éthérifie avec une vitesse beaucoup plus considérable que l'acide bromhydrique.

C'est ainsi que pour la première solution le coefficient, bien qu'ayant atteint sa limite sensiblement et n'ayant éprouvé par conséquent que de très faibles accroissements vers la fin de cette période, est au bout de sept jours voisin des $\frac{7}{4}$ de celui de l'acide bromhydrique.

Ce dernier, bien que sa limite soit moins élevée, met

---

[1] La première liqueur laisse déposer de l'éther iodhydrique, qui forme une couche inférieure dont le volume est environ la moitié du volume total. La seconde reste homogène.

dix mois à s'en rapprocher autant dans une solution analogue.

2° *Limite.* — La limite atteinte par la première liqueur est encore fort différente de celle qui correspond aux acides organiques. Cette limite est du reste, ici, très notablement altérée par l'hétérogénéité du système.

La deuxième liqueur paraît fort voisine de sa limite, et cette limite paraît fort inférieure à celle qui correspond à la première, bien que celle-ci contienne une plus grande proportion d'acide initial; mais cette différence pourrait être attribuée simplement à l'hétérogénéité de cette dernière liqueur.

Les limites de l'éthérification de l'acide iodhydrique à la température ordinaire paraissent plus élevées que celles qui correspondent à l'acide bromhydrique, même dans les systèmes restés homogènes.

Les mêmes différences s'observent aux températures plus élevées.

Température de 44° et de 100°. — Les limites à ces deux températures sont données dans le Tableau suivant :

	Limites $C^4H^6O^2$ +	
	$\frac{1}{2}$HI.	$\frac{1}{10}$HI.
A la température ordinaire........	71,4	»
A 44°..........................	»	69,9
A 100°.........................	94,2	85,5

Ces limites sont encore, même pour le second liquide, qui reste homogène, notablement supérieures à celles qui correspondent à l'acide bromhydrique. Mais la limite correspondant au second liquide est encore inférieure à celle qui est atteinte par les acides organiques pour une même concentration.

Du reste, il y a lieu de développer ici les mêmes consi-

dérations que dans le cas de l'acide bromhydrique, relativement à la petitesse et à la variation de la limite.

La supériorité des limites de l'acide iodhydrique sur celles de l'acide bromhydrique indique une dissociation plus avancée pour les combinaisons que le premier peut former avec l'eau, l'alcool, l'éther. Les deux hydracides doivent atteindre une même limite à des températures différentes; à ces températures, la dissociation doit être également avancée pour chacun d'eux.

II. — Acide iodhydrique, alcool et eau.

Au bout de six cent cinquante-sept jours, à la température ordinaire, les coefficients obtenus dans des mélanges d'acide iodhydrique, d'alcool et d'eau ont été les suivants :

Formules.	Coefficients d'éthérification (¹).
$\frac{1}{2}HI + C^4H^6O^2$	71,4
$+ 2HO$	50,1
$+ 10HO$	4,7
$\frac{1}{10}HI + C^4H^6O^2$	61,0
$+ 2HO$	4,0
$+ 10HO$	0

On voit qu'à la température ordinaire l'acide iodhydrique agit sur des mélanges d'alcool et d'eau sur lesquels l'acide bromhydrique n'a aucune action. Ce fait indique pour les hydrates de l'acide iodhydrique une dissociation plus avancée que pour ceux de l'acide bromhydrique. Remarquons, du reste, que l'hydrate $HI + 4HO$ correspondant aux hydrates $HCl + 4HO$, $HBr + 4HO$ n'a pas été obtenu à l'état cristallisé.

(¹) Couches inférieures pour la première et la deuxième liqueur.

Voici les limites à 44° et à 100° [1] :

Formule.	Limites à 44°.	Limites à 100°.
$\frac{1}{2}$ HI + $C^4H^6O^2$............	»	94,2
+ 2HO.....	73,4	85,0
+ 10HO.....	23,6	44,8
$\frac{1}{10}$ HI + $C^4H^6O^2$............	69,9	85,6
+ 2HO.....	15,6	27,3
+ 10HO.....	4,5	9,3

Les coefficients d'éthérification sont encore plus grands que pour l'acide bromhydrique aux mêmes températures.

On peut remarquer encore que la dernière solution est éthérifiée notablement à 44° et à 100°, contrairement à ce qui a lieu pour l'acide bromhydrique.

On peut enfin faire les mêmes observations que pour l'acide bromhydrique au sujet de la différence de ces limites avec celles qui correspondent à la température ordinaire.

III. — Décomposition inverse de l'éther iodhydrique.

Le même que pour l'éther bromhydrique, la limite de décomposition à la température ordinaire n'a pu être atteinte après cinq cent soixante-douze jours.

Voici les coefficients trouvés après ce temps :

Formules des liqueurs correspondantes dans l'étude de l'éthérification directe.	Coefficients d'éthérification trouvés dans la décomposition de l'éther iodhydrique.	Coefficients d'éthérification trouvés dans l'éthérification directe après 657 jours.
$\frac{1}{10}$ HI + $C^4H^6O^2$............	91,7	61,0
+ 2HO......	79,3	4,0

(1) Seules les trois dernières liqueurs restent homogènes.

L'éther iodhydrique semble donc se décomposer encore plus lentement que l'éther bromhydrique.

La limite de la décomposition a pu être atteinte à 44° et à 100°; elle est la même que la limite d'éthérification directe.

	Limites trouvées			
	dans la décomposition de l'éther iodhydrique		dans l'éthérification directe	
Formules.	à 44°.	à 100°.	à 44°.	à 100°.
$\frac{1}{10}$HI + $C^4H^6O^2$.........	69,3	84,7	69,9	85,5
+ 2HO...	15,5	»	15,6	»

Les solutions d'acide iodhydrique, de même que les solutions d'acide bromhydrique, tendent donc bien réellement vers un équilibre déterminé, même lorsque la production de l'éther ordinaire a lieu.

IV. — Acide iodhydrique et éther ordinaire.

L'action de l'acide iodhydrique sur l'éther est beaucoup plus rapide encore que celle de l'acide bromhydrique.

Éther et acide iodhydrique. — Acide initial, 17,88 *pour* 100.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Immédiatement.................	55,6
Après 2 jours..................	90,0

Au moment même de la dissolution dans l'éther, bien que ce dernier soit refroidi avec de la glace, une couche aqueuse se sépare, qui augmente ensuite rapidement, après quoi elle diminue en se redissolvant dans la couche supérieure; dans les proportions du mélange précédent, elle peut se redissoudre complètement dès le lendemain.

CHAPITRE III.

ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Ainsi que je l'ai dit, l'acide chlorhydrique s'éthérifie beaucoup plus lentement que les deux autres hydracides, et je n'ai pu obtenir les limites d'éthérification aux températures où l'éther ordinaire ne se produit pas.

Température ordinaire.

I. — Acide chlorhydrique et alcool absolu.

$\frac{1}{2}$HCl + $C^4H^6O^2$ *à la température de* 10° *à* 25°.

Durée.			Coefficients d'éthérification.
Après 1 jour		(janvier).........	traces
8 jours		....	1,3
118	»	(mai)..	9,4
204	»	(août).....	23,0
344	»	(décembre).....	31,6
480	»	(mai)..........	34,9
600	»	(septembre)......	40,9
852	»	(mai)........ ..	44,4

On voit avec quelle lenteur se produit l'éthérification de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire.

L'éthérification est nulle, en particulier, pendant la dissolution du gaz chlorhydrique, ainsi que M. Berthelot l'avait déjà reconnu par des mesures précises.

Dans l'exemple précédent, la vitesse d'éthérification de l'acide chlorhydrique a pris, au début, une accélération très notable, la vitesse moyenne en un jour étant deux fois plus grande dans le troisième intervalle que dans le premier; après quoi elle diminue et repasse ensuite par un maximum. Ces variations ne font que refléter les varia-

tions de la température extérieure, dont l'influence est fort considérable, ainsi qu'on peut s'en assurer par les exemples suivants :

$\frac{1}{2}HCl + C^4H^6O^2$ *à la température de* 20° *à* 30°.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Après 24 jours (juin)............	5,0
78 jours (août)...........	18,5

Le coefficient d'éthérification, après soixante-dix-huit jours, est ici double de ce qu'il était après cent dix-huit jours dans l'exemple précédent.

Voici encore les résultats obtenus avec une solution, de même composition, exposée à la température d'une cave, cette température ayant varié de 4° à 12° :

$\frac{1}{2}HCl + C^4H^6O^2$ *à la température de* 4° *à* 12°.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Après 60 jours...........	2,2
145 »	4,2
199 »	6,6
229 »	7,6

On peut voir par ces exemples combien l'accroissement de la température influe sur la vitesse d'éthérification de l'acide chlorhydrique. Cette influence est beaucoup plus marquée que pour l'acide acétique.

Je citerai encore l'exemple suivant, relatif à une température de 44°, à laquelle l'éther ordinaire ne paraît pas se former. Cet exemple servira en même temps à montrer la marche de l'éthérification de l'acide chlorhydrique, la liqueur ayant été maintenue à 44° pendant des intervalles de temps rigoureusement égaux [1].

---

[1] Afin de compenser le refroidissement éprouvé pendant les dosages,

$\frac{1}{2}HCl + C^4H^6O^2$ *à* 44°.

Durée.	Coefficients d'éthérification.	Quantités moyennes éthérifiées en un jour.
1 jour........	5,3	5,3
2 jours	9,7	4,4
3 »	18,2	4,2
6 »	24,4	3,1
8 »	29,3	2,4
10 »	33,9	2,4
15 »	43,2	1,9
29 »	55,0	0,84
52 »	63,4	0,36
134 »	71,9	0,103 [1]

On n'observe, dans cet exemple, aucune accélération au moment où les coefficients d'éthérification ont atteint les valeurs où les maxima ont été observés dans la vitesse de l'éthérification à la température ordinaire.

Le Tableau précédent montre, en outre, de combien une élévation moyenne de température de 30° a augmenté la vitesse de l'éthérification, qui est, à 44°, de soixante à soixante-dix fois plus grande qu'à la température ordinaire.

Comparons la vitesse d'éthérification de l'acide chlorhydrique avec celle de l'acide bromhydrique, dans deux solutions analogues exposées aux mêmes températures. Le coefficient d'éthérification est, au bout de sept jours, 1,3 pour l'acide chlorhydrique et 41,0 pour l'acide bromhydrique, c'est-à-dire, plus de trente fois supérieur. Au bout de vingt-quatre jours, le coefficient d'éthérification de l'acide chlorhydrique étant égal à 5,0, celui de l'acide

---

j'ai eu soin de retirer la liqueur de l'étuve tous les jours où je ne la dosais pas, et de la refroidir pendant le temps nécessaire à en faire le dosage.

(1) Homogène à 44°; à froid, une petite couche supérieure d'éther chlorhydrique se sépare.

bromhydrique est égal à 53,6 au bout de vingt-six jours, soit encore neuf fois plus grand. L'écart va naturellement en diminuant, à mesure que l'éthérification de l'acide bromhydrique avance vers sa limite.

La différence est encore bien plus grande avec l'acide iodhydrique.

L'éthérification de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire est aussi beaucoup plus lente que celle des acides organiques.

Influence d'un excès d'alcool.

$HCl + nC^4H^6O^2$ *à la température ordinaire.*

Formules.		Coefficients d'éthérification après 852 jours.
$HCl + 2C^4H^6O^2$	....	44,4
+ 5 »	....	35,3
+ 20 »	....	21,1
+ 40 »	....	14,6

On voit que les coefficients d'éthérification, au bout de deux années, diminuent d'une façon continue, à mesure que la dilution de l'acide dans l'alcool augmente.

Mais cette diminution tient peut-être uniquement au ralentissement produit par la dilution même de l'acide. Même fait a été observé dans l'éthérification des acides organiques par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, qui ont constaté que la vitesse d'éthérification des solutions étendues est, au début, moins considérable que celle des solutions concentrées, bien que la limite soit plus élevée dans les premières que dans les dernières.

La lenteur avec laquelle se produit l'éthérification de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire, ne m'a pas laissé l'espoir de pouvoir atteindre la limite correspondant à la température ordinaire. Cette limite, en effet,

ne serait atteinte probablement qu'après un grand nombre d'années pour les liqueurs concentrées, après un ou plusieurs siècles peut-être pour les liqueurs contenant de petites proportions d'acide.

Aussi ai-je essayé l'action d'une température constante, supérieure à la température ordinaire, mais inférieure à celles où l'éther ordinaire commence à se produire. Mais je me suis assuré que la limite, même à cette température, ne serait atteinte qu'après un temps fort considérable.

Température de 100°. — Voici la marche de l'éthérification à 100° d'une solution restée homogène à cette température :

$$HCl + 3C^4H^6O^2 \text{ à } 100°.$$

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Après 20 minutes	19,4
1 heure 30 minutes	53,1
5 heures 30 minutes	79,6
12 heures	87,1
24 heures	93,2
36 heures	93,1

La vitesse de l'éthérification de l'acide chlorhydrique à 100° est plus grande que celle de l'acide acétique à la même température, contrairement à ce qui a lieu à la température ordinaire. La limite est atteinte en moins de vingt-quatre heures par le premier et seulement après cent vingt heures par le second. Nous avons déjà vu que l'influence de l'échauffement est aussi plus sensible sur l'acide chlorhydrique que sur l'acide acétique, aux températures inférieures à 100°.

Le Tableau qui suit donne les limites pour diverses solutions d'acide chlorhydrique dans l'alcool absolu à 100° :

$HCl + n\,C^4H^6O^2$ *à* 100°.

Formules.	Limites.
$HCl + 2C^4H^6O^2$	93,0 [1]
+ 3 »	93,2
+ 5 »	94,2
+10 »	96,6
+20 »	98,0
+30 »	99,0
+40 »	99,5

On voit que c'est dans les solutions les moins concentrées que la limite d'éthérification est la plus éloignée.

Ces résultats sont conformes à ce qui se produit en général.

Mais le résultat le plus remarquable qui ressort du Tableau précédent, c'est la grandeur des coefficients d'éthérification au moment de l'équilibre. Ces coefficients sont notablement supérieurs à ceux qui ont été obtenus pour l'acide bromhydrique et même pour l'acide iodhydrique (dans le cas des liqueurs restées homogènes à 100°). Ils sont supérieurs aussi aux coefficients qui correspondent à l'acide acétique. En effet, pour l'acide acétique, la limite est égale à 82,8 pour une liqueur de composition analogue à la première du Tableau précédent. Il est vrai que l'équilibre, dans le cas de l'acide chlorhydrique, est altéré par suite du défaut d'homogénéité; mais la même différence se retrouve pour la deuxième liqueur, restée homogène à 100°, et la limite atteinte par l'acide acétique dans une liqueur analogue est 88,2, etc.

Remarquons que cette élévation de la limite a lieu malgré la formation de l'éther ordinaire, formation qui tend au contraire à abaisser cette limite, ainsi que nous l'avons vu.

---

[1] Non homogène.

Ces faits nous montrent combien doit être avancée, à 100°, la dissociation des hydrates et des alcoolates de l'acide chlorhydrique. Peut-être aussi doivent-ils conduire à penser que des combinaisons semblables, mais non dissociables, existent dans le cas des acides organiques.

Si l'on porte la température au-dessus de 100°, de nouveaux équilibres s'établissent et le coefficient d'éthérification s'élève.

C'est ce que montrent les résultats suivants, obtenus avec trois des liqueurs précédentes, chauffées pendant quarante-neuf heures vers 235° :

	Limites	
Formules.	à 100°.	à 235°.
$HCl + 3\,C^4H^6O^2$....	93,2	96,3
+10 »	96,6	97,2
+20 »	97,9	98,0

La proportion de l'éther augmente aussi, comme on peut en juger par l'odeur et par la séparation en deux couches du premier mélange, resté homogène à 100°.

J'ai enfin cherché quelle est la marche de l'éthérification à 100° pendant la première période. A cet effet, j'ai chauffé un même échantillon à 100° successivement pendant des intervalles de quatre minutes, en ayant soin de plonger rapidement dans l'eau bouillante le tube qui le contenait au commencement de chaque intervalle et de le refroidir brusquement à la fin, de manière à obtenir des échauffements aussi égaux que possible.

Voici les résultats obtenus avec une liqueur initiale contenant 15,27 pour 100 d'acide chlorhydrique :

	Coefficients d'éthérification.	Différences avec les précédents.
Après le 1er intervalle	2,5	»
2e »	5,0	2,5

	Coefficients d'éthérification.	Différences avec les précédents.
Après le 3e intervalle....	7,5	2,5
4e » ...	10,0	2,5
5e »	12,2	2,2
6e »	14,1	1,9
7e »	15,9	1,8
8e »	17,8	1,9
9e »	19,6	1,8
10e »	21,4	1,8
11e »	23,1	1,7
12e »	24,9	1,8

Au début, la proportion d'acide éthérifié s'accroît de quantités sensiblement proportionnelles au temps.

II. — Acide chlorhydrique, alcool et eau.

Température ordinaire. — Voici les résultats obtenus après sept cent dix-neuf jours, à la température ordinaire, sur des mélanges contenant de l'eau.

Formules.	Coefficients d'éthérification.
$\frac{1}{2}HCl + C^4H^6O^2$	42,5
$+ \frac{1}{2}HO$	28,5
$+ HO$	19,6
$+ 2HO$	7,9
$+ 4HO$	0
$\frac{1}{10}HCl + C^4H^6O^2$	26,3
$+ \frac{1}{2}HO$	0

Bien que nous soyons ici probablement bien loin des limites correspondant à la température ordinaire, ce Tableau donne lieu à des remarques fort importantes.

Nous voyons d'abord que l'éthérification de l'acide chlorhydrique cesse complètement à partir d'une certaine dilution, de même que pour les acides bromhydrique et iodhydrique.

La limite de dilution à laquelle cesse l'éthérification est intéressante.

Supposons l'eau qui entre dans la composition initiale de nos mélanges, combinée à l'acide chlorhydrique, à l'exclusion de l'alcool.

Le Tableau précédent nous montre que, dans la dernière des liqueurs de la première série qui se soit éthérifiée, la dilution de l'acide correspond à la formule $\frac{1}{2}$HCl + 2HO ou HCl + 4HO. Nous voyons aussi dans la deuxième série qu'un acide répondant à la formule $\frac{1}{10}$HCl + $\frac{1}{2}$HO ou HCl + 5HO n'est pas éthérifié par l'alcool. La limite où cesse l'éthérification de l'acide chlorhydrique paraît donc comprise entre les dilutions représentées par les formules HCl + 4HO et HCl + 5HO.

Or HCl + HO est précisément la formule du premier hydrate de l'acide chlorhydrique, hydrate défini, ainsi que l'ont montré MM. I. Pierre et Puchot, en le faisant cristalliser à basse température. Il semble donc que l'acide chlorhydrique ne puisse être éthérifié à la température ordinaire que pour des dilutions inférieures à celle qui est représentée par la constitution de cet hydrate, ou plutôt que ce soit l'acide anhydre, dissous dans cet hydrate à la faveur de l'alcool en présence, qui s'éthérifie seul. La quatrième liqueur de la première série devrait être d'après cela à la limite, et l'éthérification devrait être nulle. Mais il ne faut pas oublier que cet hydrate éprouve à la température ordinaire une dissociation partielle, dissociation dont les proportions sont du reste probablement modifiées par l'alcool en présence; l'éthérification pourra donc avoir lieu, grâce à cette dissociation.

Température de 44°. — Si nous élevons la température, les effets de cette dissociation vont s'accroître et devenir fort notables. C'est ce qui ressort des résultats de l'éthérification à 44°, température où l'éther ne se produit pas encore.

$\frac{1}{2}$HCl *et* $\frac{1}{10}$HCl + $C^4H^6O^2$ + *n*HO *à* 44°.

Formules.	Coefficients d'éthérification après 62 jours.	221 jours.
$\frac{1}{2}$HCl + $C^4H^6O^2$..........	»	74,3
+ $\frac{1}{2}$ HO...	»	66,8
+ HO..	»	58,9
+ 2 HO.	»	45,2
+ 4 HO...	»	24,3
+ 5 HO...	9,4	»
+ 10 HO...	2,0	»
+ 30 HO...	0	»
$\frac{1}{10}$HCl + $C^4H^6O^2$..........	»	73,4
+ $\frac{1}{2}$ HO. .	»	24,5
+ HO...	4,6	»
+ 2 HO...	2,6	»
+ 4 HO...	0	»

On voit combien est grand l'effet de l'échauffement, car, dans les deux séries, la dernière dilution à partir de laquelle l'éthérification cesse d'avoir lieu correspond à la formule HCl + 20HO.

Température de 100°. — Cette dissociation des hydrates de l'acide chlorhydrique augmente encore à 100°.

$\frac{1}{2}$HCl *et* $\frac{1}{10}$HCl + $C^4H^6O^2$ + *n*HO *à* 100° [1].

Formules.	Limites.
$\frac{1}{2}$HCl + $C^4H^6O^2$....................	93,3
+ $\frac{1}{2}$ HO..............	89,1
+ HO..............	86,0
+ 2 HO..............	79,9
+ 4 HO..............	68,2

[1] La plupart des mélanges qui s'éthérifient cessent d'être homogènes à 100°.

Formules.	Limites.
$\frac{1}{2}HCl + C^4H^6O^2 + 5HO$	62,9
$+ 10HO$	34,4
$+ 30HO$	0
$\frac{1}{10}HCl + C^4H^6O^2$	96,7
$+ \frac{1}{2} HO$	83,6
$+ HO$	70,3
$+ 2HO$	49,1
$+ 4HO$	25,5
$+ 5HO$	20,3
$+ 10HO$	0

Si nous supposons encore l'acide chlorhydrique uni exclusivement à l'eau, nous voyons que la dilution la plus grande pour laquelle l'acide chlorhydrique s'éthérifie dans les mélanges de la deuxième série, correspond à $\frac{1}{10}HCl + 5HO$ ou $HCl + 50HO$. D'autre part, l'éthérification n'a pas lieu dans les liqueurs de la première série pour une dilution représentée par $\frac{1}{2}HCl + 30HO$ ou $HCl + 60HO$. L'éthérification paraît donc cesser de se produire pour une limite de dilution comprise entre $HCl + 50HO$ et $HCl + 60HO$. Rappelons qu'à la température ordinaire cette limite était comprise entre $HCl + 4HO$ et $HCl + 5HO$. On voit combien elle est reculée par l'élévation de la température jusqu'à 100°.

Si l'on trace une courbe dont les ordonnées représentent les limites à 100° et dont les abscisses représentent la proportion d'eau initiale, cette courbe se confond sensiblement pour les premières liqueurs avec une ligne droite, ce qui montre que les limites à 100° sont en raison inverse de la quantité d'eau contenue dans le mélange initial. Un même résultat a été observé par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles dans l'éthérification des acides organiques en présence de petites quantités d'eau.

III. — Décomposition inverse de l'éther chlorhydrique.

La décomposition de l'éther chlorhydrique est encore plus lente que celle des éthers bromhydrique et iodhydrique, et la limite de la décomposition n'a pu être atteinte ni à la température ordinaire ni à 44°.

Voici les coefficients trouvés [1] :

Formules des liqueurs correspondantes dans l'étude de l'éthérification directe.	Coefficients d'éthérification trouvés — dans la décomposition de l'éther chlorhydrique — à la température ordinaire après 572 jours.	dans la décomposition de l'éther chlorhydrique — à 44° après 221 jours.	dans l'éthérification directe — à la température ordinaire après 719 jours.	dans l'éthérification directe — à 44° après 221 jours.
$\frac{1}{10}HCl + C^4H^6O^2$	100 [2]	96,1	26,3	73,4
$+ 2HO$.	98,5	80,6	0	4,0

Au contraire, la limite de la décomposition a pu être atteinte à 100°. Ainsi, pour une solution $\frac{1}{10}HCl + C^4H^6O^2$, j'avais trouvé, pour coefficient d'éthérification limite à 100°, 96,7 ; j'ai trouvé 96,6 dans la décomposition inverse.

IV. — Acide chlorhydrique et éther ordinaire.

A la température ordinaire, l'acide chlorhydrique paraît ne pas réagir sur l'éther ordinaire, comme le montrent les dosages suivants, effectués sur une solution d'acide chlorhydrique dans l'éther.

---

[1] J'ai préparé les solutions initiales en plaçant des ampoules remplies d'éther chlorhydrique dans des tubes contenant des proportions calculées de mélanges d'alcool et d'eau ; puis j'ai scellé ces tubes à la lampe et j'ai cassé l'ampoule intérieure, de manière à mélanger l'éther chlorhydrique, l'eau et l'alcool.

[2] Traces d'acide libre.

Durée.	Acide trouvé pour 100.
Immédiatement (novembre)	20,69
Après 6 mois	20,63

Il en a été de même pour une solution contenant près de 30 pour 100 d'acide et voisine de son point de saturation à la température ordinaire.

Éther et HCl *à* 44°. — *Titre initial*, 21,53.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Après 142 jours	46,1
221 jours	76,0

Éther et HCl *à* 100°. — *Titre initial*, 17,52.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Après 2 heures.............	1,5
5 jours environ (1)......	91,8

On voit qu'à 44° et à 100° l'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther est fort considérable, bien que se produisant avec une lenteur remarquable.

On peut admettre aussi, d'après les raisons développées plus haut, que l'acide chlorhydrique forme avec l'éther, à la température ordinaire, des combinaisons définies et décomposables par l'eau.

CHAPITRE IV.

ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE EN PRÉSENCE DE DIVERS ALCOOLS.

I. — Alcools monoatomiques.

J'ai étudié l'action de l'acide chlorhydrique sur divers alcools monoatomiques de la même série que l'alcool

(1) Petite couche aqueuse à la partie inférieure.

éthylique, afin de comparer les différences qui se présentent dans leur éthérification.

J'ai aussi étudié comparativement l'éthérification d'alcools isomériques, tels que l'alcool propylique et l'alcool isopropylique, l'alcool amylique et l'hydrate d'amylène [1].

1. Voici les résultats obtenus avec des liqueurs contenant en dissolution $0^{éq},5$ d'acide chlorhydrique, quantité voisine de celle qui correspond à la solubilité de cet acide dans la plupart de ces alcools. Ces solutions ont été préparées à la même époque et soumises aux mêmes variations de température :

Noms des alcools.	Coefficients d'éthérification à la température ordinaire après 391 jours.	Coefficients d'éthérification à 44° après 221 jours.	Limite à 100° après 96 heures.
Alcool éthylique........	30,7	74,3	93,3 [2]
» propylique.....	27,0	75,8	97,8 [3]
» isopropylique.....	20,9	65,2	96,2
» butylique (de fermentation).....	5,9	49,8	87,3 [3]
» amylique........	13,4	68,2	98,1

On voit que la vitesse d'éthérification, à la température ordinaire et à 44°, décroît lorsque l'équivalent de l'alcool s'élève. Mais la lenteur de l'éthérification de l'alcool butylique est digne de remarque; la limite est aussi probablement moins élevée pour ce dernier, ainsi que le montre l'éthérification à 100°.

---

(1) Les alcools propylique et isopropylique ont été traités par le sodium, de manière à enlever toute trace d'eau, et ils ont été rectifiés avec soin, ainsi que les alcools butylique et amylique. L'hydrate d'amylène, isomérique avec l'alcool amylique, a été préparé par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodhydrate d'amylène et soigneusement rectifié.

(2) Non homogène.

(3) Très petite couche inférieure.

Ces résultats sont un peu différents de ceux que MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont obtenus dans l'éthérification de l'acide acétique, en présence duquel les alcools d'une même série s'éthérifient avec des vitesses tout à fait comparables.

On peut remarquer aussi la différence présentée par les vitesses d'éthérification des deux alcools isomériques, les alcools propylique et isopropylique.

Du reste, à la température ordinaire et à 44°, les limites ne sont atteintes pour aucune de ces liqueurs.

2. *Hydrate d'amylène.* — La marche de l'éthérification de l'hydrate d'amylène, isomère de l'alcool amylique, est toute différente de celle des alcools précédents :

Hydrate d'amylène.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Immédiatement	9,4
Après 3 jours.....	61,5
26 jours........	74,5
70 jours........	78,6
391 jours........	78,5
30 minutes à 100°.	83,7[1]. Limite : 83,9

Après trois jours, plus des trois quarts de la limite sont atteints, alors que l'éthérification n'est pas sensiblement commencée pour les autres alcools.

La limite à 100° est atteinte en une demi-heure.

La décomposition inverse du chlorhydrate d'amylène paraît aussi se produire fort rapidement, et le dosage de l'éther formé dans l'éthérification de l'hydrate d'amylène doit être fait très vite, l'eau de baryte saponifiant l'éther formé avec une telle rapidité, qu'en évitant l'évaporation de la couche du chlorhydrate d'amylène qui surnage

(1) Très petite couche inférieure.

à la surface on peut, tout en maintenant la neutralité du liquide, verser goutte à goutte un volume d'eau de baryte voisin de celui qui correspond à l'acide initial.

La facilité de ces déplacements entre l'eau et l'acide chlorhydrique montre combien sont différents les alcools d'hydratation, tels que l'hydrate d'amylène et les alcools proprement dits. On peut aussi rapprocher de ces faits l'instabilité bien connue de l'hydrate d'amylène et de ses combinaisons avec les hydracides, lesquelles, comme M. Wurtz l'a montré (1), se dédoublent, sous l'influence d'une élévation de température relativement peu considérable, en amylène et en vapeur d'eau ou en hydracides.

De tous les alcools cités plus haut, l'hydrate d'amylène est le seul qui ait atteint sa limite à la température ordinaire, et cette limite est inférieure à celle qui correspond à 100°, conformément à ce qui a lieu avec l'alcool ordinaire et les hydracides.

II. — Alcools polyatomiques.

1. *Glycol* (2). — Voici les résultats donnés par une solution contenant $0^{éq},5$, solution voisine de son point de saturation à 25°:

Éthérification à la température ordinaire. — $C^4H^6O^4 + \frac{1}{2}HCl$.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Immédiatement	1,5
Après 8 jours (juillet)	32,4
83 jours (septembre)	49,1
330 jours	53,2

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 129.

(2) Le glycol employé a été préparé, d'après le procédé de M. Demole, par l'action du carbonate de potasse sur le bromure d'éthylène et était, par suite, exempt d'éthers acétiques.

L'éthérification est, comme on le voit, beaucoup plus rapide qu'avec les alcools monoatomiques.

Éthérification à 44°. — Même liquide.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Après 142 jours	70,8
221 jours	73,3

Éthérification à 100°. — Même liquide.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Après 30 minutes	13,9
1 heure 30 minutes	63,5
96 heures	87,7

3. *Glycérine* [1]. — Voici enfin les résultats obtenus avec un alcool triatomique, la glycérine.

Éthérification à la température ordinaire.

Solutions initiales { I. Glycérine pure; acide initial, 22,07 pour 100.
II. $C^6H^8O^6 + HO$; acide initial, 20,15 pour 100.

Durée.	Coefficients d'éthérification. I.	II.
Après 1 jour [2] (mai)	9,4	0,2
14 jours (juin)	26,9	2,9
111 jours (septembre)	45,4	15,5
358 jours	»	20,3

L'éthérification de la glycérine, comme celle du glycol, est beaucoup plus rapide que celle de l'alcool éthylique.

---

(1) La glycérine employée a été rectifiée par une distillation dans le vide et était entièrement cristallisable.

(2) Y compris le temps de la dissolution.

MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont obtenu le même résultat avec l'acide acétique.

Remarquons cependant que la vitesse d'éthérification de la glycérine est moindre que celle du glycol. Il ne paraît donc pas exister, du moins dans le cas de l'acide chlorhydrique, de relation simple entre la vitesse d'éthérification des acools et leur atomicité.

On voit, en outre, combien une faible proportion d'eau retarde l'éthérification.

Éthérification à 44°. — Mêmes liquides.

Durée.	Coefficients d'éthérification. I.	II.
Après 142 jours.........	64,1	42,1
221 jours.........	66,4	45,1

Éthérification à 100°. — Mêmes liquides.

Durée.	Coefficients d'éthérification. I.	II.
Après 30 minutes........	38,0	11,8
1 heure 30 minutes.	50,1	24,8
96 heures.........	85,5	74,7

Après quatre-vingt-seize heures, l'éthérification n'augmente plus; bien qu'après cette durée les liquides soient un peu noircis, l'altération ne paraît pas très profonde, et il est probable que le coefficient limite correspond à une éthérification normale entre l'acide et la glycérine, avec formation de monochlorhydrine.

On peut remarquer qu'une solution contenant $0^{éq},5$ d'acide et correspondant à la formule $C^6H^8O^6 + \frac{1}{2}HCl$ contient seulement 16,51 pour 100. Pour une pareille solu-

tion, le coefficient limite doit être un peu plus grand et très voisin de celui du glycol.

CHAPITRE V.

ÉTHÉRIFICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Les résultats fondamentaux relatifs à l'éthérification de l'acide sulfurique ont été établis par M. Berthelot ([1]), qui a constaté que, l'acide sulfurique et l'alcool étant mis en présence, leur combinaison se produit avec une vitesse variable avec les conditions dans lesquelles on opère le mélange, et que la proportion d'acide neutralisé tend vers une limite qu'elle ne peut plus dépasser, limite inférieure à celle qui est atteinte dans l'éthérification des acides organiques.

M. Berthelot a constaté aussi que cette limite s'abaisse sous l'influence d'une température de 100° suffisamment prolongée et il a expliqué cette rétrogradation par la production de l'éther ordinaire.

M. Berthelot a enfin développé les conditions de la décomposition par l'eau de l'acide sulfovinique et de ses sels, et il en a expliqué le mécanisme.

Ces résultats, et notamment le fait de la rétrogradation du coefficient d'éthérification de l'acide sulfurique par l'échauffement, réclamaient une étude plus développée. Ce sera l'objet de ce Chapitre, que je diviserai en trois parties :

1° Nature des éthers sulfuriques qui se produisent dans diverses conditions;

2° Vitesse et limite d'éthérification de l'acide sulfurique;

3° Décomposition des éthers de l'acide sulfurique.

([1]) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 295.

I. — Nature des éthers sulfuriques qui se forment dans diverses conditions.

L'acide sulfurique, mis en présence de l'alcool, peut donner naissance à plusieurs composés, dont il est indispensable de définir la nature, ainsi que les conditions de formation, pour pouvoir interpréter les résultats numériques des expériences.

En qualité d'acide bibasique, il doit donner comme produits normaux de son éthérification un éther acide formé par l'union de $1^{éq}$ d'alcool et de $1^{éq}$ d'acide, avec mise en liberté de $1^{éq}$ d'eau, et un éther neutre formé par l'union de $2^{éq}$ d'alcool et de $1^{éq}$ d'acide, avec mise en liberté de $2^{éq}$ d'eau [1].

1. *Éthers acides.* — On a décrit jusqu'ici deux éthers acides isomériques : l'*acide éthylsulfurique ordinaire*, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool dans les conditions ordinaires et décomposable par l'eau en acide sulfurique et alcool, et un second *acide éthylsulfurique* qui serait distinct du précédent par sa stabilité et dont le sel de baryte serait différent du sulfovinate de baryte ordinaire.

Rappelons la préparation de ce sulfovinate, indiquée par Gehrardt. Une solution de sulfovinate de baryte devient acide par suite de l'ébullition et dépose du sulfate de baryte. Gehrardt crut remarquer que, si l'on ajoute du carbonate de baryte à la solution ainsi partiellement décomposée, cette solution, après filtration, ne se décompose plus

---

(1) Dans ces derniers temps a paru, sur les éthers de l'acide sulfurique, un Mémoire de M. P. Claesson (*Journal für praktische Chemie*, t. XIX, p. 231), dont j'ignorais les recherches lorsque j'ai commencé les miennes. M. Claesson a surtout étudié l'action du chlorure de sulfuryle sur l'alcool. Cependant, quelques-uns de ses résultats portent sur l'action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool. Je les comparerai avec ceux que j'ai trouvés.

par l'ébullition et donne par l'évaporation un sel différent du sulfovinate de baryte ordinaire.

Depuis, l'existence de ce corps a été niée par plusieurs savants et je n'ai pas réussi davantage à l'obtenir. Pour mon compte, je n'ai jamais observé de différences dans l'action de l'eau sur le sulfovinate de baryte, que ce sulfovinate ait été soumis à un commencement de décomposition et neutralisé, ou non.

Pour achever d'éclaircir cette question, j'ai préparé du sulfovinate de baryte dans diverses conditions et j'ai mesuré les angles des cristaux obtenus dans les cristallisations successives :

	Angle des axes *a* et *b*.	$m:m$.	$m:p$.	$b^{\frac{1}{2}}\,b^{\frac{1}{2}}$.
Sulfovinate ordinaire.......	84°.38′	80°.20′	93°.26′	96°.44
Sulfovinate soumis à une longue ébullition filtré et neutralisé.................	85. 0	80.20	93. 0	»
Sulfovinate produit par un acide sulfovinique fait à froid, sans que le mélange d'acide et d'alcool se soit échauffé au-dessus de zéro (solution évaporée dans le vide à la température ordinaire).................	84.50	80.10	»	»

Ces mesures identifient les acides sulfoviniques obtenus dans ces diverses circonstances.

Je n'ai encore retrouvé que du sulfovinate ordinaire en faisant bouillir pendant dix heures une solution de sulfovinate de baryte avec un excès de baryte.

2. Je ne parlerai pas ici de l'*acide iséthionique* résultant de l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'éther. Les

propriétés de ce corps, sa formation par l'action de l'eau sur l'acide éthionique et la constitution de la taurine, établie par la brillante synthèse de M. Kolbe, ont conduit dans ces derniers temps à regarder ce corps comme un éther sulfureux du glycol.

Sans discuter davantage cette question, observons seulement qu'en qualité d'acide monobasique il peut former avec l'alcool ordinaire un éther neutre isomère de l'éther sulfurique vrai. Mais, l'acide iséthionique et son éther éthylique ne se formant pas dans l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur l'alcool, je n'aurai pas à revenir sur ces deux corps.

3. *Éther neutre*. — On a admis pendant longtemps que des deux éthers sulfuriques, l'éther acide était le seul résultant de l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur l'alcool. Il se forme cependant dans cette action de petites quantités d'éther neutre. Ce fait a été constaté dernièrement par M. Claesson. Je l'avais constaté moi-même avant de connaître les résultats de ses travaux.

M. Claesson aurait obtenu pour 400^{gr} d'alcool mélangés à un poids équivalent d'acide sulfurique 25^{gr} d'éther neutre, au moyen d'une extraction au chloroforme.

J'ai obtenu des résultats bien différents, et je n'ai pu constater que des doses bien plus faibles d'éther neutre dans les mélanges d'alcool et d'acide sulfurique.

J'ai trouvé qu'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, fait lentement et à une température qui ne s'est pas élevée au-dessus de 4°, puis abandonné un jour à la température ordinaire, ne contenait pas d'éther neutre, du moins au début.

D'autre part, de 200^{gr} d'alcool absolu, mélangés avec un poids équivalent d'acide sulfurique, sans précaution, de façon que la température se soit élevée vers 90°, j'ai retiré $2^{gr},65$ d'éther neutre.

D'un même poids du même mélange, chauffé à 100° pendant vingt heures, j'ai retiré $3^{gr},65$ d'éther neutre [1].

J'ai obtenu un résultat analogue avec un mélange abandonné pendant plusieurs mois à la température ordinaire.

On voit que l'éther neutre se forme dans les équilibres qui correspondent à la température ordinaire et à 100°, mais on voit en même temps qu'il ne se forme que dans de très faibles proportions.

J'ai montré [2] comment on pouvait obtenir de plus grandes quantités d'éther neutre en retirant celui-ci, par une distillation dans le vide, à mesure qu'il se produit dans les mélanges d'alcool et d'acide sulfurique, ce qui constitue un mode de préparation de ce corps.

200^{gr} d'alcool m'ont ainsi donné jusqu'à 30^{gr} d'éther neutre.

4. Enfin, à ces deux éthers, résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, on doit joindre l'éther ordinaire, dont la formation est plus ou moins rapide suivant les conditions, et, si l'on élève suffisamment la température, l'éthylène, l'acide sulfureux, l'oxyde de carbone, etc.

II. — Vitesse et limite de l'éthérification de l'acide sulfurique.

J'admettrai dans tout ce qui suit que tout l'acide sulfurique neutralisé en présence de l'alcool correspond à la formation d'acide sulfovinique, bien qu'il se forme en réalité un peu d'éther neutre. Mais, comme nous l'avons vu, la proportion en est extrêmement petite et l'hypothèse précédente est fort voisine de la réalité. J'appellerai donc *coefficient d'éthérification* les nombres qui représentent

---

(1) Dans ces extractions, j'ai opéré de même que M. Claesson, en ajoutant de la glace aux mélanges d'alcool et d'acide sulfurique.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 1291.

en centièmes le double de l'acide disparu par suite de l'éthérification. Pour avoir la proportion d'acide sulfurique réellement neutralisée, il suffira d'ailleurs de diviser par 2 les coefficients inscrits ci-dessous [1].

1. Ainsi que l'a montré M. Berthelot, les proportions qui s'éthérifient au moment où l'on effectue un mélange d'acide sulfurique et d'alcool sont différentes suivant les conditions où l'on fait le mélange.

Quand on mélange l'acide et l'alcool à volumes égaux ou dans des rapports de volume voisins, et que l'on n'évite pas avec le plus grand soin une élévation de température, le mode de mélange a peu d'influence et les proportions éthérifiées dans les premiers moments sont toujours assez voisines.

C'est ce que montre l'exemple suivant de deux mélanges faits, le premier (I) brusquement, le second (II) en versant peu à peu l'acide dans l'alcool, mais sans refroidir.

Équivalents égaux.

Durée.	Coefficients d'éthérification. I.	II.
Immédiatement	57,3	57,2
Après 3 heures........	57,9	57,9

La limite qui correspond à ces proportions est 59,0.

La proportion initiale d'acide éthérifiée est plus faible si l'on refroidit le mélange, comme le montrent les résultats

(1) Dans tous les essais qui suivent, j'ai fait usage d'acide sulfurique rigoureusement monohydraté, préparé en dirigeant des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'acide sulfurique ordinaire et en ajoutant des proportions convenables d'acide ordinaire à l'acide fumant ainsi obtenu. L'acide sulfurique anhydre a été obtenu exempt d'acide sulfureux par la distillation d'acide fumant du commerce, traité à froid par du bichromate de potasse. J'ai vérifié que l'acide sulfurique ainsi préparé et analysé était complètement cristallisable.

suivants, obtenus en mélangeant dans les mêmes proportions les deux liquides refroidis à l'avance dans des mélanges réfrigérants, le mélange étant refroidi en même temps, de façon que la température ne montât pas au-dessus de 40° :

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Immédiatement	48,2
Après 1 jour	58,0

Lorsque l'on mélange les deux corps assez lentement pour que la température ne s'élève pas au-dessus de zéro, on peut arriver à des quantités éthérifiées nulles ou sensiblement nulles. Mais il faut un temps fort considérable pour faire le mélange dans ces conditions, la température s'élevant très vite, surtout au début, par suite de très petites additions d'acide.

Voici les nombres obtenus :

Acide initial, 60,36 *pour* 100.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Immédiatement	0,9
Après 1 jour	67,4
19 jours...........	68,7

Les exemples précédents permettent de voir avec quelle vitesse se produit l'éthérification de l'acide sulfurique, éthérification qui atteint sensiblement sa limite en quelques heures à la température ordinaire.

Cette vitesse est fort ralentie lorsque la température est très basse, comme le montre l'exemple suivant d'un mélange effectué au-dessous de 0° et maintenu au-dessous de cette température pendant les froids de l'hiver de 1879 :

Acide initial, 52,31 *pour* 100.

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Immédiatement	0,6
Après 6 jours (décembre)........	22,6

Or la limite correspondant à un pareil mélange est voisine de 74. Elle est presque immédiatement atteinte dans les conditions ordinaires. En neutralisant avec précaution par le carbonate de baryte l'acide sulfovinique ainsi formé, de manière à éviter une élévation de température, et évaporant dans le vide, j'ai obtenu du sulfovinate de baryte ordinaire.

Je cite cet exemple pour montrer l'influence de la température, et aussi pour faire voir que l'acide sulfurique s'éthérifie réellement au-dessous de 0°, contrairement à ce qui a été avancé par certains auteurs.

Dans les cas où l'on mélange peu d'acide avec beaucoup d'alcool, l'échauffement initial a une influence beaucoup plus grande, et cet échauffement initial est différent suivant les conditions où l'on effectue le mélange.

Je citerai l'exemple suivant :

En versant l'acide dans l'alcool ($1^{éq}$ d'acide dans $3^{éq}$ d'alcool) le coefficient d'éthérification initial a été 4,5. En versant l'alcool dans l'acide (mêmes proportions), il a été 45,0, c'est-à-dire dix fois plus grand.

2. *Acide sulfurique et alcool absolu à la température ordinaire.* — Voici les résultats obtenus avec des mélanges contenant $1^{éq}$ d'acide sulfurique ($S^2H^2O^8 = 98$) en présence d'un ou de plusieurs équivalents d'alcool, à la température ordinaire :

Formules.	Limites.
$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$..........	59,0
$+ 2$	74,8
$+ 4$	83,6

Formules.	Limites.
$S^2H^2O^8 + 10\,C^4H^6O^2$	91,7
$+ 30$	95,5
$+ 100$	98,6

Ces limites sont presque immédiatement atteintes par les premiers mélanges, et après un mois pour les derniers. Je donne la marche de l'éthérification pour l'un d'eux, $S^2H^2O^8 + 30\,C^4H^6O^2$:

Durée.	Coefficients d'éthérification.
Immédiatement	4,5
Après 1 jour.................	23,8
3 jours.................	52,8
45 jours.................	94,4
136 jours.................	95,4

Comparons les limites données dans le premier Tableau avec celles qui ont été indiquées précédemment.

Dans un mélange dont la composition était représentée par la formule $S^2H^2O^8 + \frac{1}{3}HO + C^4H^6O^2$, M. Berthelot a trouvé pour coefficient d'éthérification limite 59°, résultat voisin de celui que j'ai obtenu.

M. Claesson, qui a fait quelques déterminations sur ce sujet, indique les limites 57,1; 65,0 et 77,4 pour $1^{éq}$ d'acide mélangé à $1^{éq}$, $2^{éq}$ et $4^{éq}$ d'alcool. J'ai trouvé des nombres plus forts : 59,0, 74,8 et 83,6. Peut-être l'alcool employé par M. Claesson contenait-il de l'eau; peut-être aussi la différence entre ses résultats et les miens tient-elle à ce qu'il a chauffé ses mélanges au bain-marie avant de les analyser; or, en général, l'échauffement, comme nous le verrons, est loin d'avoir pour effet d'augmenter la proportion d'acide sulfurique éthérifié.

Les résultats inscrits dans le Tableau précédent donnent lieu à une remarque importante.

Les quantités d'acide sulfurique vraiment neutralisé ne sont égales qu'à la moitié des nombres inscrits dans le

Tableau. Or MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré que lorsqu'on mélange des acides bibasiques et tribasiques, tels que les acides succinique et tartrique ou l'acide citrique, avec 2^éq ou 3^éq d'alcool, la limite d'éthérification obtenue est sensiblement la même que celle relative aux acides monobasiques, tels que l'acide acétique, mis en présence avec 1^éq d'alcool. Cette limite est comprise entre 65,5 et 66,6. Or, la proportion d'acide sulfurique éthérifié dans un pareil mélange (seconde liqueur) est seulement 37,4.

Peut-être la faiblesse de ce coefficient est-elle due à la formation d'éthers isomériques avec les éthers connus de l'acide sulfurique, mais décomposable par l'eau à froid.

Dans ces derniers temps même, un auteur russe, Mlle Maria Mazurowska, a annoncé l'existence d'un pareil éther neutre qu'elle aurait obtenu par l'action du chlorure de sulfuryle sur l'alcool absolu; mais ce fait a été nié par M. Claesson, qui n'a obtenu dans cette réaction que les éthers connus de l'acide sulfurique.

L'existence de pareils éthers, s'ils se forment réellement dans l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, serait fort difficile à démontrer, et je n'ai pu constater que la faiblesse apparente ou réelle des limites obtenues avec l'acide sulfurique. L'explication précédente me paraît, du reste, peu vraisemblable.

Il me semble que l'on peut attribuer la petitesse du coefficient d'éthérification de l'acide sulfurique à la production de combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau, et très probablement aussi avec l'alcool, ces combinaisons entrant en jeu dans les réactions simultanées qui peuvent se produire dans le système et donnant lieu à un équilibre différent de celui qui correspond aux acides organiques en présence des alcools, d'où des perturbations analogues à celles que j'ai observées dans l'éthérification des hydracides.

Dans le cas des solutions étendues, en effet, les coefficients d'éthérification de l'acide sulfurique sont du même ordre que ceux de l'acide iodhydrique et surtout de l'acide bromhydrique.

Comparons les coefficients obtenus avec l'acide acétique et les hydracides en présence de $10^{éq}$ d'alcool et avec l'acide sulfurique en présence de $20^{éq}$ d'alcool.

Dans ces conditions, le coefficient limite est, pour l'acide acétique, voisin de 93. Pour l'acide chlorhydrique il est compris, à la température de 44°, entre 74 et 96, mais très probablement beaucoup plus voisin du premier nombre que du second. A la même température de 44°, il est égal à 59,9 pour l'acide bromhydrique et à 69,9 pour l'acide iodhydrique. Or, pour l'acide sulfurique, il est voisin de 48,5 ([1]), et par conséquent du même ordre que ceux des acides bromhydrique et iodhydrique. Remarquons du reste que ces derniers, d'après les indications données par l'étude des hydracides, seraient notablement inférieurs, à la température ordinaire, aux nombres précédents, et probablement très voisins du coefficient limite de l'acide sulfurique. A 44° en effet, la dissociation des hydrates et des alcoolates des hydracides est fort avancée, ce qui élève le coefficient d'éthérification de ces derniers.

Il est vrai que, dans le cas des solutions plus riches en acide, la différence est plus grande entre les coefficients de l'acide sulfurique et celui des hydracides; mais, pour ces derniers, les résultats sont complètement altérés par le défaut d'homogénéité.

3. *Influence de l'eau.* — Voici les limites obtenues à la température ordinaire avec des mélanges de $1^{éq}$ d'alcool et de $1^{éq}$ d'acide en présence de proportions d'eau diverses :

([1]) Ce nombre représentant ici la proportion d'acide réellement neutralisé.

Formules.	Limites.
$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$	59,0
$+ \frac{1}{2}HO$	53,0
$+ HO$	48,4
$+ 2HO$	40,0
$+ 5HO$	24,0
$+ 10HO$	12,4
$+ 20HO$	0

La vitesse d'éthérification est fort diminuée par la présence de l'eau pour les derniers mélanges, qui n'atteignent leur équilibre qu'après une année.

L'éthérification cesse complètement à partir d'une certaine dilution, comme cela a lieu avec les hydracides.

4. *Influence de la température.* — M. Berthelot a constaté qu'un mélange à équivalents égaux d'alcool et d'acide sulfurique ($S^2H^2O^8 + \frac{1}{3}HO$) étant soumis à l'influence d'une température de 100° pendant dix heures, l'acide sulfovinique formé disparaissait en partie et rétrogradait de 56 à 42 pour 100. Il a donné l'explication de ce fait, qui est dû à la formation lente de l'éther ordinaire, produit aux dépens de l'acide sulfovinique avec régénération d'acide sulfurique. Cette rétrogradation est un phénomène général et s'observe avec tous les mélanges, quelles que soient leurs proportions, et il se produit un équilibre nouveau, distinct de celui qui correspond à la température ordinaire, et dans lequel l'éther ordinaire entre en jeu.

Le Tableau suivant montre la marche de cette rétrogradation pour les trois premiers des mélanges précédents, chauffés à 100° [1] :

---

(1) J'ai constaté que l'action de l'acide sulfurique à 100° sur le verre

	Coefficients d'éthérification.		
	$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$.	$S^2H^2O^8 + 2C^4H^6O^2$.	$S^2H^2O^8 + 4C^4H^6O^2$.
Coefficient initial.........	59,0	74,6	83,2
» après 15 minutes	58,0	72,2	»
» 2 h. 30 m.	49,3	64,3	76,0
» 26 heures.	45,5	46,5	53,9
» 69 heures.	45,5	45,3	34,7
» 154 heures	»	44,1	32,1

On voit que la rétrogradation est déjà commencée au bout d'un quart d'heure.

La limite de la rétrogradation est atteinte en moins de vingt-six heures pour le premier liquide, ce qui montre que le système tend bien vers un équilibre déterminé. Les mélanges moins riches en acide sulfurique atteignent cette limite en un temps plus considérable.

Au bout d'un temps suffisant, le coefficient d'éthérification s'est abaissé de près d'un quart pour la première liqueur, des deux cinquièmes environ pour la deuxième et de près des deux tiers pour la troisième. La rétrogradation paraît donc se produire dans des proportions de plus en plus grandes à mesure que la dilution de l'acide augmente. Cela n'est vrai que jusqu'à un certain point toutefois, car elle se fait ensuite sentir d'une manière beaucoup moins marquée avec des mélanges très dilués. C'est ainsi que pour

---

que j'ai employé était sensiblement nulle, ainsi que le montrent les nombres suivants :

Mélanges d'acide sulfurique et d'eau.

Acide initial pour 100.	Acide après 50 heures à 100°.
95,70.........................	95,75
32,06.........................	31,99
9,16.........................	9,17

On voit donc que l'acide sulfurique ne paraît pas attaquer le verre dans les conditions de mes expériences.

un mélange $S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$, le coefficient s'est abaissé seulement de 96,6 à 90,0 après cent cinquante heures.

Voici les limites obtenues avec des mélanges d'alcool, d'acide sulfurique et d'eau à 100° :

Formules.	Coefficients initiaux.	Limites à 100°.
$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$............	59,0	45,5
$+ \frac{1}{2}HO$......	53,0	37,0
$+ HO$......	48,4	33,8
$+ 2HO$......	40,0	27,5
$+ 5HO$......	20,0	14,1
$+ 20HO$......	0	0

La même rétrogradation s'observe encore ; elle est même plus considérable pour les mélanges contenant de l'eau que pour les mélanges d'alcool absolu et d'acide sulfurique.

Les limites à 100° des mélanges précédents ont été atteintes après une durée de vingt à cent cinquante heures.

J'ai cherché si cette rétrogradation devait être exclusivement attribuée à la formation de l'éther ou si l'on ne pourrait pas l'expliquer, du moins en partie, par des transformations des corps en présence, par exemple par la formation partielle de l'acide sulfovinique en acide iséthionique, qui, n'étant pas décomposable par l'eau en alcool et acide sulfurique, échapperait à l'équilibre. Mais je me suis convaincu qu'il n'en est pas ainsi pour les deux raisons suivantes :

1° Un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, chauffé pendant quarante-huit heures et neutralisé par du carbonate de baryte, ne m'a donné que des cristallisations successives de sulfovinate de baryte ;

2° Les mélanges précédents étant distillés pendant un temps suffisant avec de l'eau, on retrouve par un dosage volumétrique tout l'acide initial.

Ainsi, la première liqueur $S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$, après une

ébullition de trois jours, m'a donné 68,09 pour 100 d'acide sulfurique. La proportion initiale était 68,05.

La rétrogradation du coefficient d'éthérification dans les mélanges d'alcool et d'acide sulfurique doit donc être attribuée à la formation de l'éther ordinaire, et la variation de ce coefficient peut permettre de juger des proportions d'éther qui se produisent; les proportions les plus considérables paraissent ainsi correspondre aux mélanges contenant de l'eau et en même temps un excès d'alcool.

Cette formation d'éther et la rétrogradation qui en résulte n'ont pas lieu seulement aux températures élevées, telles que celle de l'eau bouillante; elle se produit aussi d'une facon très notable à des températures un peu supérieures à la température ordinaire. C'est ce que montrent les résultats suivants, obtenus avec un mélange à équivalents égaux d'alcool et d'acide sulfurique, à la température de 44°.

	Coefficients d'éthérification.
Coefficient initial................	59,0
après 69 jours.........	48,7
142 jours........	44,5
221 jours........	44,5

La rétrogradation est terminée après cent quarante-deux jours. Les liqueurs plus diluées éprouvent aussi une rétrogradation analogue, mais plus lente, et la limite n'en est pas atteinte après deux cent vingt et un jours, à 44°.

Revenons sur la limite atteinte par la liqueur précédente à cette température : elle est égale à 44,5. Or, cette valeur est fort voisine de celle de la limite correspondant à 100° pour le même mélange, soit 45,5. Nous sommes donc amenés à admettre, et ceci va être confirmé par ce qui suit, que, dès que, dans un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, l'éther ordinaire apparaît, le système tend vers

une limite fixe et indépendante de la température, ainsi qu'il arrive dans l'éthérification des acides organiques.

Voici les limites atteintes à 44° avec des mélanges d'alcool, d'acide sulfurique et d'eau :

Formules.	Coefficients initiaux.	Limites à 44°.	Limites à 100°.
$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2$	59,0	44,5	45,5
$+ \frac{1}{2}HO$ ..	53,0	37,4	37,0
$+ HO$ ..	48,4	33,6	33,8
$+ 2HO$ ..	40,0	29,6	27,5

On peut encore remarquer que les limites à 44° et à 100° sont identiques.

La rétrogradation du coefficient d'éthérification de l'acide sulfurique paraît commencer même dès la température ordinaire, ainsi qu'il résulte du Tableau suivant, relatif à des mélanges abandonnés à la température ordinaire.

Formules.	Coefficients d'éthérification après 136 jours.	après 306 jours.
$S^2H^2O^8 + 2C^4H^6O^2$	74,8	73,4
4 »	83,6	82,2
$S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2 + \frac{1}{2}HO$	52,0	49,7
$+ HO$	48,1	47,3

Je pense que l'équilibre vers lequel ces mélanges tendent lentement doit être le même que l'équilibre commun qui est atteint par ces mêmes mélanges à 44° et à 100°. Mais ce fait ne pourra être vérifié qu'au bout d'un certain nombre d'années.

5. Les résultats précédents montrent que, dans l'éthérification de l'acide sulfurique, le coefficient augmente d'abord rapidement et passe par un maximum qui, si la température n'a pas été trop élevée, correspond à l'équilibre instable qui peut s'établir d'abord en l'absence de

l'éther, après quoi il diminue et devient égal à celui qui s'établit finalement en présence de l'éther.

Ce dernier équilibre est indépendant de la température, ainsi que je crois l'avoir établi par mes analyses.

On conçoit d'ailleurs que la valeur du coefficient correspondant au maximum puisse être plus ou moins élevée. Si l'éthérification commence à une haute température, l'éther ordinaire pourra se former dès le début, quoique avec une vitesse beaucoup moins grande que celle qui correspond à l'éthérification de l'acide sulfurique, et le maximum pourra être inférieur à celui qu'on observe à la température ordinaire.

Ces faits m'ont paru fort intéressants en eux-mêmes. De plus, ils confirment et complètent l'ingénieuse théorie que M. Berthelot a proposée pour expliquer la préparation de l'éther [1].

Lorsque l'alcool et l'acide sulfurique monohydraté ou contenant de l'eau [2] sont en présence, un équilibre s'établit entre l'acide sulfurique, l'alcool, l'acide sulfovinique, l'éther sulfurique neutre, l'eau et l'éther ordinaire. A ces corps même il faut joindre les combinaisons formées par l'eau, l'alcool et l'éther avec l'acide sulfurique, l'acide sulfovinique, peut-être aussi avec l'éther neutre. Tous ces corps pourront exercer les uns sur les autres des actions réciproques dont le nombre est, comme on peut le voir, fort considérable.

Les réactions suivantes sont possibles :

1° L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, avec formation d'acide sulfovinique et d'eau ;

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 116.

[2] Nous avons vu que la proportion d'éther ordinaire formée paraît même être un peu plus grande dans ce dernier cas. Du reste, l'expérience a montré que, dans la préparation de l'éther, le rendement est plus considérable quand on ajoute un peu d'eau au début à l'acide sulfurique.

2° L'action inverse de l'eau sur l'acide sulfovinique avec régénération d'acide sulfurique et d'alcool ;

3° L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, avec formation d'éther sulfurique neutre et d'eau ;

4° L'action de l'eau sur cet éther, avec formation d'acide sulfovinique et d'alcool ;

5° L'action de l'alcool sur l'acide sulfovinique, avec formation d'éther ordinaire et d'acide sulfurique ;

6° L'action de l'alcool sur l'éther sulfurique neutre, avec production d'éther ordinaire et d'acide sulfovinique ;

7° et 8° L'action de l'acide sulfurique sur l'éther ordinaire, avec production d'acide sulfovinique, d'éther sulfurique neutre, d'alcool et d'eau ;

9° et 10° L'action de l'acide sulfurique sur l'eau et sur l'alcool, avec formation d'hydrates et d'alcoolates définis ;

11° L'action de l'acide sulfurique sur l'éther, avec formation de composés d'addition définis ;

12° et 13° L'action de l'eau sur les composés de l'acide sulfurique avec l'alcool et l'éther ;

14° L'action de l'alcool sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'éther, etc.

Chacune de ces combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau, l'alcool et l'éther peut exercer une action individuelle sur les corps en présence, ce qui augmente singulièrement le nombre des réactions simultanées qui peuvent se produire.

Je ne parlerai pas des nouvelles réactions qui peuvent résulter de la combinaison par addition de l'acide sulfovinique et de l'éther neutre avec l'eau, l'alcool et l'éther. Chaque produit qui s'introduit dans l'équilibre peut amener un nombre de réactions simultanées de plus en plus grand.

L'existence d'une limite, malgré la complexité de ces systèmes, n'en est que plus remarquable.

L'équilibre dont les résultats que j'ai donnés démontrent l'existence réelle tend probablement à s'établir avec une vitesse assez grande à la température où se fait la préparation de l'éther. Si l'on enlève, par la distillation, l'éther à mesure qu'il se forme, ainsi que l'eau qui résulte de sa formation, l'équilibre sera détruit, et il devra se reproduire si l'on ajoute de l'alcool, d'où résultera la formation de quantités indéfinies d'alcool.

Quelque grande que soit la complexité des systèmes où ces équilibres s'établissent, cette explication est encore plus facile à concevoir que la production de réactions successives, par lesquelles on explique en général les réactions où une quantité limitée d'un corps permet de transformer des quantités illimitées d'un autre corps, et dont le mécanisme est toujours un peu obscur à l'esprit.

Quelle que soit, du reste, la forme suivant laquelle on présentera la théorie de la préparation de l'éther, on ne devra pas perdre de vue l'action de l'éther sulfurique neutre sur l'alcool, action qui forme de l'éther ordinaire, de même que celle de l'acide sulfovinique sur l'alcool.

Rien ne dit même que l'éther sulfurique neutre ne joue, dans la préparation de l'éther ordinaire, le rôle le plus important.

Une dernière conséquence peut être tirée des faits précédents.

L'abaissement du coefficient d'éthérification par suite de la production de l'éther ordinaire est un phénomène normal; cette production entraînant la mise en liberté d'une quantité équivalente d'acide et d'eau en même temps que la disparition d'une quantité équivalente d'alcool, la proportion d'acide qui doit rester éthérifiée doit être, pour cette double raison, d'autant plus faible que l'éther ordinaire se forme en plus grande quantité.

Or j'ai établi, dans l'étude de l'éthérification des hydracides, que la proportion éthérifiée à 100° est pour les hydracides plus considérable qu'à la température ordinaire, bien que l'alcool soit partiellement transformé en éther ordinaire dans ces conditions, tandis qu'à la température ordinaire cette transformation ne se forme pas. J'ai montré que cet accroissement du coefficient d'éthérification se produit malgré cette formation d'éther à 100°, par suite d'une dissociation déterminée par l'échauffement dans les dissolutions des hydracides.

Les faits observés sur l'acide sulfurique, et principalement l'égalité des limites obtenues à 100° et à 44°, montrent qu'une pareille dissociation n'existe pas ou qu'elle existe à un degré infiniment moins considérable dans les mélanges d'eau, d'alcool et d'acide sulfurique.

III. — Action de l'acide sulfurique sur l'éther ordinaire.

L'action de l'acide sulfurique sur l'éther ordinaire est analogue à celle de l'acide chlorhydrique.

Voici les résultats obtenus avec un mélange contenant 1^{eq} d'acide sulfurique avec $0^{éq},5$ d'éther

$$(S^2H^2O^8 + \frac{1}{2}C^8H^{10}O^2),$$

ce mélange ayant été fait en refroidissant avec soin avec de la glace.

L'éthérification a été nulle après cinq mois à la température ordinaire (de novembre à mai), de même que dans le cas d'un mélange d'éther et d'acide chlorhydrique. Il faut remarquer que cependant l'éther ordinaire et l'acide sulfurique produisent un grand dégagement de chaleur dans leur mélange; il se fait très probablement une combinaison instable et décomposable par l'eau.

A 44°, la proportion d'acide éthérifiée (calculée en acide sulfovinique) a été égale à 14,7 après sept jours, à 42,6 après cinquante-deux jours et à 59,1 après cent trente et un jours.

Après vingt-quatre heures à 100°, la proportion a été 62,4 (¹).

IV. — Décomposition inverse des éthers de l'acide sulfurique.

I. *Éther neutre.* — L'éther sulfurique neutre est décomposé très lentement par l'eau froide, très rapidement par l'eau bouillante. Il se dissout immédiatement dans l'eau de baryte à 100°, et le premier terme de sa décomposition, soit par l'eau, soit par la baryte, consiste en un dédoublement en alcool et en acide sulfovinique, ou en sulfovinate de baryte.

Après cette première phase, la saponification se poursuit, et l'on obtient finalement de l'acide sulfurique et du sulfate de baryte, la durée de cette seconde partie de la réaction étant déterminée par la vitesse de décomposition propre à l'acide sulfovinique et au sulfovinate de baryte.

La première phase de la décomposition de l'éther neutre par l'eau peut durer un temps fort variable, suivant les conditions où elle se produit, l'éther sulfurique neutre étant insoluble dans l'eau et formant avec elle un système hétérogène.

II. *Acide sulfovinique.* — L'acide sulfovinique ne pouvant guère être obtenu à l'état de pureté, sinon en solution très étendue, je n'ai pu étudier l'action de l'eau sur ce corps que d'une manière fort incomplète, à cause de l'impos-

---

(¹) Le mélange est très notablement altéré et noirci dans ces conditions.

sibilité de préparer les solutions inverses de celles qui m'ont servi pour l'étude de l'éthérification de l'acide sulfurique.

1. Un fait est à noter dans l'action de l'eau sur l'acide sulfovinique.

L'eau décompose l'acide sulfovinique d'autant plus lentement qu'elle existe en plus grande quantité dans les mélanges. C'est ainsi que, dans des solutions contenant environ un centième d'acide sulfovinique, le titre n'a pas changé après deux mois à la température ordinaire. La décomposition de l'acide sulfovinique est au contraire fort notable dans ses solutions concentrées, par exemple à la fin de sa préparation, lorsqu'il est à l'état sirupeux en présence d'une petite quantité d'eau.

Ce fait est dû à l'influence de la dilution, et il est analogue au fait inverse que l'on observe dans l'éthérification lorsqu'un acide est mis en présence avec une grande quantité d'alcool, ce qui diminue, du moins au début, la vitesse d'éthérification de l'acide, bien que la limite soit d'autant plus élevée que l'excès d'alcool est plus grand.

A 100°, la décomposition de ces solutions devient complète après deux ou trois jours. Voici les résultats obtenus avec une solution contenant un centième environ d'acide sulfovinique :

Durée.	Proportion décomposée.
Après 3 heures 15 minutes	22,4
17 heures 30 minutes	58,5
50 heures.........................	100

L'exemple suivant permet de se rendre compte de l'influence de la dilution.

Une solution contenant un vingtième environ d'acide sulfovinique ayant été chauffée pendant deux heures, la proportion d'acide sulfovinique décomposé a été égale

à 40,1, proportion presque égale au double de celle qui a été décomposée pendant trois heures un quart dans la liqueur précédente.

2. Il faut encore remarquer, et ce fait est bien connu, que la décomposition des sulfovinates est beaucoup plus lente que celle de l'acide sulfovinique.

Citons les résultats suivants, obtenus avec deux solutions d'acide sulfovinique et de sulfovinate de baryte présentant une dilution égale ($1^{éq} = 2^{lit}$) et chauffées toutes deux à 100° pendant soixante-douze heures :

	Proportion décomposée.
Solution d'acide sulfovinique	100
Solution de sulfovinate de baryte	25,9

La solution de sulfovinate n'avait du reste, pendant les premières heures, présenté que des traces de décomposition. La décomposition des sulfovinates va donc en s'accélérant. M. Berthelot a constaté cette accélération, et il en a expliqué le mécanisme.

Elle tient à ce que, une fois qu'elle est commencée, l'acide sulfurique qui en résulte met en liberté une quantité équivalente d'acide sulfovinique plus rapidement décomposable que les sulfovinates.

C'est pour cette raison que, dans la préparation des sulfovinates, on ne doit faire l'évaporation des sels qu'en présence d'un peu de carbonate, de manière à maintenir la neutralité. Dans ces conditions, les proportions de sulfovinate décomposé sont sensiblement nulles.

Des considérations analogues s'appliquent à la décomposition des sulfovinates cristallisés, et elles ont été développées par M. Berthelot [1].

---

(1) *Bulletin de la Société chimique,* t. XIX, p. 295.

CONCLUSIONS.

Les résultats que j'ai obtenus sont relatifs à la vitesse et à la limite de l'éthérification des hydracides et de l'acide sulfurique.

1. Les vitesses d'éthérification des hydracides sont fort différentes, l'acide iodhydrique s'éthérifiant plus vite que l'acide bromhydrique et ces deux acides plus vite que les acides organiques tels que l'acide acétique. Quant à l'acide chlorhydrique, il s'éthérifie au contraire avec une extrême lenteur, et beaucoup moins vite que l'acide acétique. Ce dernier acide, en présence de divers alcools, homologues supérieurs de l'alcool éthylique, s'éthérifie encore plus lentement qu'en présence de ce dernier.

Le cas de l'hydrate d'amylène présente une exception remarquable. En présence des alcools polyatomiques, tels que le glycol et la glycérine, l'éthérification se fait avec une vitesse relativement considérable, ainsi que cela a lieu avec les acides organiques.

L'acide sulfurique s'éthérifie presque immédiatement dans les conditions ordinaires ; sa vitesse d'éthérification est cependant notablement ralentie par la dilution, ainsi que par l'abaissement de la température.

2. Résumons les résultats principaux relatifs à la limite de l'éthérification des trois hydracides et de l'acide sulfurique.

I. — *Hydracides.*

3. Lorsqu'un hydracide et l'alcool sont mis en présence soit à la température ordinaire, soit à 100°, soit à des températures intermédiaires, le coefficient d'éthérification tend vers une limite déterminée. A la température ordinaire cette limite est loin d'être atteinte pour l'acide chlorhydrique au bout de deux ans et demi ; il en est de même

pour les acides bromhydrique et iodhydrique dans le cas des solutions contenant de faibles proportions d'acide dans leur composition initiale. La limite de l'éthérification a pu au contraire être atteinte au bout de ce temps pour ces deux derniers acides dans le cas des solutions concentrées.

Les diverses solutions d'acide chlorhydrique maintenues à 44° pendant plus de sept mois ne paraissent pas avoir encore atteint l'équilibre correspondant à cette température; mais cet équilibre a été atteint pendant cet intervalle de temps pour toutes les solutions d'acide bromhydrique et iodhydrique.

Enfin les trois hydracides ont atteint au bout d'un certain nombre d'heures leur limite à 100°.

4. Comparons les limites obtenues à ces trois températures.

A la température ordinaire et à 44°, l'éther ordinaire ne se forme pas, et l'on se trouve, par conséquent, dans des conditions comparables à celles qui se présentent dans l'éthérification des acides organiques. Or le coefficient d'éthérification des acides organiques tend vers une limite qui est indépendante de la température. Nous avons vu qu'il en est autrement pour les acides bromhydrique et iodhydrique, la limite atteinte à 44° étant supérieure à celle qui s'établit à la température ordinaire et les deux limites étant de beaucoup inférieures à la limite commune vers laquelle tendent les systèmes correspondants dans le cas des acides organiques.

Les limites atteintes par les solutions d'acide iodhydrique à la température ordinaire et à 44° sont notablement supérieures à celles obtenues avec les solutions correspondantes d'acide bromhydrique.

A 100°, l'éther ordinaire intervient, et les réactions simultanées qui peuvent se produire deviennent plus nombreuses. La constance des coefficients obtenus à cette tem-

pérature montre qu'un équilibre s'établit encore, bien que plus complexe que lorsque la production de l'éther n'a pas lieu.

Les coefficients limites à 100° sont différents pour les trois hydracides. De plus, ils sont supérieurs à ceux qui correspondent à des températures moins élevées.

5. La limite dépend de la proportion d'eau qui entre dans le mélange initial; mais, tandis que pour les acides organiques elle s'abaisse d'une manière continue sans jamais cependant devenir nulle, pour les hydracides, au contraire, l'éthérification cesse complètement à partir d'une certaine dilution, et cette limite de dilution n'est pas fixe, mais s'élève rapidement avec la température.

II. — *Acide sulfurique.*

Lorsque l'acide sulfurique et l'alcool sont en présence, deux cas sont à considérer suivant que l'éther ordinaire se produit ou non, et cette production commence à des températures bien moins élevées qu'avec les hydracides.

A chacun des systèmes qui peuvent ainsi se former, soit en la présence, soit en l'absence de l'éther, correspondent deux limites différentes.

Ces deux limites sont indépendantes de la température.

Lorsque l'éthérification de l'acide sulfurique se produit, on atteint, dans les premiers moments, la première de ces limites; puis le coefficient d'éthérification rétrograde lentement et tend vers la limite fixe correspondant au système dans lequel l'éther ordinaire entre en jeu.

Cette rétrogradation est terminée après plusieurs heures à 100°, après plusieurs mois à 44°; elle paraît commencer dès la température ordinaire.

Les deux limites qui correspondent ainsi à un même système sont, dans tous les cas, fort inférieures à la limite

unique qui correspond aux systèmes équivalents formés par les acides organiques.

7. De même que pour les hydracides, l'éthérification cesse complètement à partir d'une certaine dilution ; mais, contrairement à ce qui a lieu pour les hydracides, les mêmes solutions cessent de s'éthérifier à 100° et à la température ordinaire.

Tels sont les principaux résultats que j'ai obtenus relativement aux limites d'éthérification des hydracides et de l'acide sulfurique.

CHALEUR DÉGAGÉE DANS LA COMBUSTION DE QUELQUES ALCOOLS ISOMÈRES DE LA SÉRIE GRASSE AINSI QUE DE L'ŒNANTHOL ;

Par M. W. LOUGUININE.

M. Berthelot a étudié l'influence de l'isomérie sur les chaleurs de combustion et par conséquent de formation dans les cas de polymérie, kénomérie, métamérie, ainsi que dans le cas d'un composé se changeant en un isomère dans lequel il y a combinaison plus intime et stabilité plus grande. Ses expériences sur la formation des corps isomères de même fonction chimique l'ont conduit à conclure que cette formation avait lieu avec des dégagements de chaleur presque identiques, leur métamorphose réciproque dégageant fort peu de chaleur [1].

J'ai voulu voir si le genre d'isomérie que présentent, par exemple, les divers alcools de la série grasse, alcools pri-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris,* 2e série, t. XXVIII, p. 535 à 539 ; 1877.

maires, secondaires et tertiaires, avait une influence appréciable sur leur chaleur de combustion.

Les recherches faisant le sujet du présent Mémoire ont été exécutées d'après la méthode indiquée dans mon Mémoire sur les chaleurs de combustion du glycol et de la glycérine (ce *Recueil*, t. XX, p. 558), sauf que la substance était allumée un instant avant l'introduction dans la chambre, ce qui n'amène pas de perte sensible ; le fil de platine chauffé à l'incandescence par un courant galvanique produit une évaporation de ces alcools sans les enflammer.

Toutes les substances étudiées ont été analysées par moi.

J'ai déterminé, à l'aide de la méthode donnée par M. Regnault pour les corps solides, la chaleur spécifique des bouchons en caoutchouc vulcanisé (fabriqués à Saint-Pétersbourg) servant à boucher ma chambre à combustion.

J'ai trouvé, dans deux expériences qui concordaient à 1 pour 100 près, la chaleur spécifique de ce caoutchouc égale à 0,3395 ou 0,34, et j'ai introduit ce nombre dans le calcul de la valeur en eau de cette partie de l'appareil. Les chaleurs spécifiques ont été déterminées entre 99° et 18° à peu près.

I. L'*alcool propylique normal*, $CH^3CH^2CH^2OH$, dégage dans la combustion, suivant l'équation

$$C^3H^8O \text{ liq.} + 9\,O \text{ gaz.} = 3\,CO^3 \text{ gaz.} + 4\,H^2O \text{ liq.} :$$

	Par gramme.	Par molécule en grammes.
	cal	cal
	7990,11	479407
	8041,50	482490
	7984,01	479041
Moyenne =		480313

D'après la Table donnée par Favre et Silbermann, qui n'ont pas étudié cet alcool, sa chaleur de combustion devrait être égale à 481 200^{cal}, nombre très rapproché de celui trouvé dans ces expériences.

II. L'*alcool isopropylique* secondaire, $(CH^3)^2CHOH$, dégage dans sa combustion, suivant la même équation que précédemment :

Par gramme.	Par molécule en grammes.
7955,86^{cal}	477352^{cal}
7983,45	479007
7973,36	478402
Moyenne =	478254

différant de moins de 0,5 pour 100 de la moyenne trouvée pour l'alcool normal [1].

III. L'*alcool isobutylique* de fermentation, primaire, mais non normal,

$$(CH^3)^2CH\,CH^2OH \text{ liq.} + 12\,O \text{ gaz.} = 4\,CO^2 \text{ gaz.} + 5\,H^2O \text{ liq.},$$

dégage :

Par gramme.	Par molécule en grammes.
8578,33^{cal}	634796^{cal}
8643,77	639639
8590,32	635684
Moyenne =	636706

La Table de Favre et Silbermann donne pour un alcool butylique (cette substance n'a pas été étudiée par eux) 633 440^{cal}, nombre différant de moins de 0,5 pour 100 de celui que je déduis de mes expériences.

IV. L'*alcool amylique* de fermentation, qui est un mé-

[1] Cf. Berthelot, *loc. cit.*, p. 538.

lange de différents alcools primaires, de l'isobutylcarbinol, $(CH^3)^3$ $CHCH^2OH$, inactif, du méthyléthylcarbincarbinol actif, $(CH^3)(C^2H^5)CHCH^2OH$, et peut-être de l'alcool amylique normal, a été choisi par moi pour être comparé à l'alcool amylique tertiaire de diméthyléthylcarbinol

$$(CH^3)^2C^2H^5C(OH).$$

De plus, comme la combustion de cette substance avait été étudiée par Favre et Silbermann, elle me donnait le moyen de comparer mes résultats avec ceux de ces éminents expérimentateurs.

$$C^5H^{12}O \text{ liq.} + 15O \text{ gaz.} = 5CO^2 \text{ gaz.} + 6H^2O \text{ liq.}$$

dégage :

Par gramme.	Par molécule en grammes.
cal	cal
9060,19	797297
8991,63	791263
9013,75	793210
Moyenne =	793923

Favre et Silbermann donnent pour cette chaleur de combustion 788357^cal, nombre qui ne diffère de celui de mes expériences que de 0,7 pour 100.

V. Le *diméthyléthylcarbinol*

$$(CH^3)^2C^2H^5COH \text{ liq.} + 15O \text{ gaz.} = 5CO^2 \text{gaz.} + 6H^2O \text{ liq.}$$

dégage dans la combustion :

Par gramme.	Par molécule en grammes.
cal	cal
9012,23	793076
8976,76	789955
8932,80	786086
8919,92	784953
8961,87	788645
Moyenne =	788543

nombre qui ne diffère que de 0,67 pour 100 de celui que j'ai trouvé pour l'alcool amylique de fermentation.

La comparaison des nombres trouvés pour les alcools propyliques et amyliques indique que dans ces cas l'isomérie de substances ayant une même fonction chimique, mais différant dans leur structure interne, n'influe pas d'une manière appréciable sur leur chaleur de combustion et sur leur chaleur de formation, et que par conséquent, dans ces cas, les différents groupements des atomes de C, H et O correspondant à ces alcools exigent pour se produire la même quantité de chaleur. Il suivrait de là également que les différentes opérations qui permettent par exemple de transformer un alcool primaire en alcool secondaire ou tertiaire produisent un effet calorifique dont la somme est égale à zéro. Ces conclusions ne sont vraies que dans la supposition que les chaleurs totales de vaporisation des différents alcools isomères étudiés dans ce travail ont une même valeur. Elles sont conformes, d'ailleurs, à celles de M. Berthelot sur la même question.

VI. *OEnanthol.* — L'étude de ce corps présentait un certain intérêt. Il m'a donné pour l'équation

$$C^7H^{14}O \text{ liq.} + 20\,O \text{ gaz.} = 7\,CO^2 \text{ gaz.} = 7\,H^2O \text{ liq.}$$

	Par gramme.	Par molécule en grammes.
	cal 9352,06	1066135 cal
	9296,51	1059802
	9314,49	1061852
Moyenne =		1062596

L'étude thermique de l'alcool correspondant à cet aldéhyde n'a pas été faite. D'après la Table donnée par Favre

et Silbermann, sa chaleur de combustion devrait être de 1 099 680^{cal}, c'est-à-dire de 37 094^{cal} supérieure à celle de son aldéhyde. Ce nombre est moindre que celui qui correspond à la différence entre l'alcool propylique et l'acétone (54 000^{cal}). Il est vrai que ces différences, déduites de nombres dont la grandeur va croissant, sont de plus en plus affectées par les erreurs d'expérience. L'étude thermochimique des aldéhydes [1] n'est du reste que commencée, et je compte la compléter prochainement.

---

[1] Cf. les recherches de M. Berthelot sur la formation thermique de l'aldéhyde (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 178), et sur celle de l'aldéhyde orthopropylique (*id.*, t. X, p. 369.)

THERMOCHIMIE : THÉORÈME DES TRANSFORMATIONS SUCCESSIVES ;

Par M. BERTHELOT.

J'ai montré que tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps, ou du système de corps, qui dégage le plus de chaleur. Un tel système final n'est pas toujours engendré du premier coup, et dès la première transformation des corps originels ; mais il arrive souvent que ces corps forment d'abord de nouveaux composés, qui se modifient à leur tour à diverses reprises. Pour que ces modifications successives puissent avoir lieu, la condition suivante est nécessaire :

Les transformations chimiques successives d'un système de corps ne peuvent, en dehors de l'intervention des énergies étrangères, s'accomplir directement que si chacune des transformations, envisagée séparément, aussi bien que leur somme définitive, est accompagnée par un dégagement de chaleur.

En d'autres termes, l'énergie propre d'un système initial peut se dépenser soit d'un seul coup, soit peu à peu, et cela suivant plusieurs cycles distincts ; mais il ne saurait y avoir un gain d'énergie, dû aux seules actions internes, dans aucun des changements intermédiaires.

Ce théorème découle des principes généraux de la Thermochimie ; mais je crois utile de le mettre en évidence, car il est fort important de s'y conformer dans l'interprétation des actions chimiques. En effet, il résulte de ce théorème que pour expliquer un phénomène il ne suffit pas d'envisager un cycle tel que la somme des effets soit exothermique ; mais en outre, s'il n'y a point concours

d'énergies étrangères, le signe thermique doit demeurer toujours le même pendant la suite des métamorphoses.

C'est là une condition qui règle les métamorphoses de la matière accomplies pendant la nutrition des êtres vivants et les fermentations, aussi bien que les réactions de la Chimie agricole et celles de la Chimie industrielle. Elle les règle, dis-je, toutes les fois que les énergies lumineuses ou électriques n'y interviennent point, et que les réactions ne s'exercent pas sur des composés dissociés, ce qui impliquerait le concours des énergies calorifiques.

RECHERCHES SUR L'EAU OXYGÉNÉE;

Par M. BERTHELOT.

Quand Thenard fit, en 1818, cette remarquable découverte de l'eau oxygénée, il reconnut aussitôt le caractère exceptionnel du composé qu'il venait de former ; il en étudia les réactions singulières, et il le prit comme type d'une classe de composés « dont les éléments obéissent à des forces autres que l'affinité » ; l'action des corps qui en déterminent la décomposition étant, disait Thenard, « purement physique ».

Depuis lors, l'étude de l'eau oxygénée n'a pas cessé de servir de base à des découvertes inattendues et à des théories singulières, plus ou moins fondées, mais qui ont du moins offert cet avantage de reporter de temps à autre l'attention sur le caractère relatif et incomplet des vérités généralement reçues en Chimie.

De là vinrent d'abord les notions sur les *actions de présence,* qui sont un fait, et sur la *force catalytique,* par laquelle Berzélius prétendait les expliquer. Mais cette trans-

formation d'un fait en une théorie, qui n'y ajoutait rien au fond, si ce n'est l'apparence d'une explication, est demeurée stérile, et la théorie même a cessé d'avoir cours dans la Science d'aujourd'hui.

Depuis, Schönbein, en découvrant l'ozone, corps non moins mystérieux que l'eau oxygénée, aperçut quelques-unes des relations de ces deux corps ; il pensa qu'il existe entre eux un certain antagonisme, dû à des *polarités électriques contraires*. Telle est la base de sa théorie de l'*antozone*, générateur prétendu de l'eau oxygénée. Schönbein admettait ainsi le partage de l'oxygène ordinaire en deux modifications antagonistes, douées de polarités électriques opposées : l'ozone et l'antozone engendraient, d'après lui, deux classes de peroxydes, également antagonistes, les *ozonides* et les *antozonides*, dont la combinaison réciproque, opérée avec régénération d'oxygène ordinaire, était invoquée pour expliquer certaines réactions anormales de l'eau oxygénée. Une multitude de faits furent ainsi rattachés les uns aux autres, par les liens d'une théorie subtile. Mais cette théorie n'a pas résisté à un examen approfondi des phénomènes.

L'antozone n'a jamais pu être isolé : c'est un être imaginaire ; l'antagonisme entre l'ozone et l'eau oxygénée, et plus généralement entre les ozonides et les antozonides prétendus, n'a pas davantage été confirmé par une expérimentation précise.

M. Brodie a repris cette hypothèse sous une forme modifiée, à l'époque où il exposait ses intéressantes découvertes relatives aux acides acétique et benzoïque suroxygénés ; découvertes qui réalisaient d'ailleurs une conception émise à l'origine, puis abandonnée par Thenard. A cette occasion fut énoncée la théorie d'après laquelle les réactions singulières de l'eau oxygénée résulteraient de la *combinaison de l'oxygène avec lui-même*; combinaison réputée nécessaire dans la théorie atomique moderne, qui

rejetait alors l'existence des atomes isolés, existence qu'elle admet aujourd'hui dans certains cas.

Les réactions de l'eau oxygénée devaient, disait-on [1], être « envisagées comme des actions réductrices, dans lesquelles un atome d'oxygène du peroxyde d'hydrogène se porte sur un atome d'oxygène » du corps antagoniste « pour former une molécule d'oxygène libre ».

Une telle hypothèse s'appliquerait indifféremment à la plupart des réactions chimiques, sans fournir aucune règle propre à discerner si la réaction est possible ou impossible. En effet, elle est incapable de nous apprendre quelle peut être l'énergie mise en jeu dans la combinaison de ces prétendus atomes isolés et quelle est l'origine effective de cette énergie dans les réactions envisagées; attendu que ces atomes fictifs devraient avoir été unis en liberté d'abord par quelque réaction préalable, laquelle serait alors la source véritable de l'énergie consommée dans le phénomène total. Or, si cette énergie préexiste, et si elle suffit au phénomène total, il est inutile de faire intervenir des intermédiaires virtuels, qui ne la prendraient que pour la restituer ensuite, sans pouvoir être jamais constatés à l'état d'êtres réellement existants. *Entia non sunt multiplicanda :* il ne faut pas multiplier les êtres de raison, suivant le vieil axiome.

C'est dans un tout autre ordre d'idées que l'explication des réactions de l'eau oxygénée, et plus généralement celle des réactions dites *de présence*, doit être cherchée aujourd'hui. Les réactions de l'eau oxygénée, en effet, ont pour origine : d'une part, le caractère exothermique de ses décompositions, c'est-à-dire l'excès d'énergie qu'elle renferme par rapport à ses composants, eau et oxygène, d'où résulte sa tendance à la décomposition spontanée (*voir* p. 160); et d'autre part, les propriétés oxydantes attri-

---

[1] *Dictionnaire de Chimie* publié chez Hachette, t. II, p. 1199; 1870.

buables à cet oxygène, et l'aptitude de l'eau oxygénée à former des peroxydes et autres combinaisons directes, lesquelles retiennent encore quelque dose de l'excès d'énergie primitif.

Par exemple, l'eau oxygénée forme avec la baryte, d'abord par simple oxydation, un bioxyde : BaO^2; puis, dans le cas où l'eau oxygénée est en excès, un composé ultérieur : BaO^2, HO^2, l'un et l'autre de ces composés étant engendrés suivant la loi normale, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur. Mais ce dégagement n'a consommé qu'une portion de l'énergie primitive; de telle façon que les nouveaux composés sont aptes, aussi bien que l'eau oxygénée, à se décomposer, ou à entrer en réaction spontanément, en développant encore de la chaleur. De là résultent de nouvelles transformations, telles que le changement du composé BaO^2, HO^2 en oxygène et hydrate de bioxyde de baryum : BaO^2, HO; puis le changement de ce dernier en oxygène encore et hydrate de baryte : BaO, HO. L'énergie emmagasinée dans l'eau oxygénée se trouve alors complètement dépensée, conformément au théorème des transformations successives (p. 145 et 152).

Tantôt on parvient ainsi à un état nouveau et définitif, la décomposition se trouvant arrêtée à un terme infranchissable : cela arrive lorsque l'eau oxygénée, mise en présence de l'acide sulfurique concentré, se change en acide persulfurique (p. 190) en vertu d'une réaction complémentaire et exothermique, à savoir celle qui forme le bihydrate SO^4H, HO. Cela fait, l'acide persulfurique de nouvelle formation commence à se décomposer spontanément; il le fait même plus rapidement que l'eau oxygénée. Mais la réaction initiale ne peut se renouveler au delà du terme où l'affinité de l'acide sulfurique pour l'équivalent d'eau additionnel est satisfaite.

Tantôt, au contraire, l'état initial est reproduit pendant le cours des décompositions; l'hydrate de baryte, par

exemple, étant régénéré aux dépens de l'hydrate de bioxyde de baryum, et se retrouvant après sa régénération en présence d'une dose nouvelle d'eau oxygénée (p. 156). Dans ce cas, l'action ou plutôt la chaîne de réactions définie plus haut se reproduit; elle détruit une nouvelle dose d'eau oxygénée, et la métamorphose se renouvelle sans cesse. Une petite dose de baryte détermine ainsi la destruction d'une quantité illimitée d'eau oxygénée.

Telle est la théorie des réactions de l'eau oxygénée sur la baryte et sur les alcalis. Elle s'applique évidemment à l'action de l'eau oxygénée sur la plupart des oxydes métalliques.

Cette même théorie rend compte, comme je l'établirai plus loin par mes expériences, de la réaction de l'oxyde d'argent sur l'eau oxygénée, réaction si longtemps réputée inexplicable (*voir* p. 163). Un premier composé se forme, par la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, et en vertu d'un certain partage des éléments de l'oxyde d'argent, lequel fournit en même temps de l'argent métallique et un peroxyde d'argent. Le peroxyde ainsi formé s'associe aussitôt avec une portion de l'eau oxygénée, pour constituer un composé d'ordre supérieur (trioxyde d'argent hydraté), lequel se décompose à mesure en oxygène, eau et sesquioxyde d'argent. Mais ce dernier renouvelle l'action sur de nouvelles doses d'eau oxygénée, et reproduit le trioxyde, qui se détruit encore. La destruction de l'eau oxygénée s'opère ainsi successivement, et d'une façon totale.

C'est la formation des mêmes peroxydes qui explique la réaction de l'eau oxygénée sur les métaux, et la décomposition qu'elle subit parfois en leur présence. La plupart des métaux s'oxydent nettement au contact de l'eau oxygénée et l'intervention des oxydes ainsi formés est trop manifeste pour réclamer une interprétation spéciale. Or j'ai reconnu que cette formation a eu lieu également dans

des cas où elle n'avait pas été soupçonnée jusqu'ici, tels que celui de la réaction de l'argent métallique. En effet, il se développe alors quelque dose d'oxyde d'argent et ce corps, une fois produit, joue le rôle d'intermédiaire, rôle défini plus haut, dans la destruction de l'eau oxygénée.

L'action du platine me paraît se rattacher à une théorie semblable. Le platine, en effet, forme avec l'oxygène des composés spéciaux, regardés autrefois comme de l'oxygène condensé à la surface du métal; or cette condensation même me paraît devoir s'expliquer par la formation de véritables oxydes, oxydes dissociables à la température ordinaire et dont la formation directe, puis l'union immédiate avec l'eau oxygénée seraient suivies d'une décomposition sans cesse reproduite. Je me propose d'étudier prochainement sous ce point de vue les réactions particulières du platine.

Observons ici, et cette remarque est capitale, que la formation de l'oxyde d'argent et celle des autres oxydes métalliques sont exothermiques; il en est de même de la somme des réactions qui transforment l'eau oxygénée, avec régénération d'eau et d'oxygène libre.

Disons enfin que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, origine d'une théorie célèbre sur la combinaison réciproque des atomes d'un même élément, est due en réalité à la formation d'un composé intermédiaire, composé dont on peut mettre l'existence temporaire en évidence par des expériences appropriées. Ce composé, probablement identique avec le trioxyde d'hydrogène, se détruit à mesure, et il sert de liaison aux décompositions simultanées des deux corps mis en présence.

Ainsi le mécanisme des réactions exceptionnelles de l'eau oxygénée se trouve expliqué dans tous les cas, par la formation de combinaisons successives et susceptibles de se reproduire indéfiniment; elles se reproduisent sous l'influence d'une petite quantité de matière préexistante, ou

formée dans la réaction même, matière qui se détruit et se régénère sans cesse en servant d'intermédiaire.

La théorie thermique donne la clef de ces formations, comme je l'ai dit plus haut, en en montrant la condition fondamentale. Cette condition est des plus simples : en effet, l'eau oxygénée renferme un excès d'énergie et cet excès se dépense peu à peu dans la formation de nouveaux composés, engendrés par une suite de métamorphoses dont sont incapables les corps qui n'ont pas de telles réserves.

Une théorie pareille me paraît applicable à une multitude de phénomènes chimiques, et en particulier aux métamorphoses matérielles qui président aux fermentations et à la nutrition des êtres vivants. Elle fait rentrer dans les lois générales de l'affinité chimique tout un ordre de phénomènes, réputés jusqu'ici mystérieux.

Voici la liste des Mémoires que j'ai consacrés à l'étude de l'eau oxygénée et des corps congénères.

1° *Recherches sur l'acide persulfurique.* — Ce Mémoire a été publié précédemment dans le présent Recueil (t. XIV, p. 345, 354, 364).

2° *Sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis et sur les dérivés du bioxyde de baryum.* — On y joindra une Note relative aux hydrates du bioxyde de baryum.

3° *Sur la stabilité de l'eau oxygénée.*

4° *Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent et sur l'argent métallique.*

5° *Sur le trioxyde d'argent.*

6° *Observations sur la décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée.*

7° *Nouvelles études sur la formation de l'acide persulfurique par électrolyse.*

8° *Sa chaleur de formation.*

SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU OXYGÉNÉE EN PRÉSENCE DES ALCALIS ET SUR LES DÉRIVÉS DU BIOXYDE DE BARYUM;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'ai mesuré les chaleurs de formation du bioxyde de baryum et des hydrates de baryte ([1]), et j'ai montré que le premier composé est stable par lui-même, dans l'état anhydre; tandis qu'il se décompose en présence de l'eau, avec dégagement d'oxygène. Une telle différence s'explique parce que la régénération de la baryte anhydre absorberait de la chaleur, tandis que la transformation du bioxyde en hydrates de baryte en dégage. Depuis la publication de mes travaux, M. Schöne ([2]) a fait la découverte remarquable de combinaisons définies entre les alcalis et l'eau oxygénée. Il m'a paru utile d'en mesurer la chaleur de formation. Les résultats obtenus conduisent à une nouvelle théorie de la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis.

2. Le composé cristallisé de bioxyde de baryum et d'eau oxygénée, BaO^2, HO^2, a été préparé et purifié d'après les indications de M. Schöne, analysé, puis dissous vers 12° dans l'acide chlorhydrique étendu; ce qui a dégagé: $+5^{Cal},89$. Le bioxyde anhydre dégageant $+11,0$ en présence de l'acide chlorhydrique étendu, et l'eau oxygénée étendue une quantité négligeable, on conclut :

$$BaO^2 \text{anh.} + HO^2 \text{ ét.} = BaO^2, HO^2 \text{ crist., dégage : } +5^{Cal},1.$$

3. Ce composé n'est pas stable. A l'état pur, il se décom-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 530 (1875); t. VI, p. 212 (1876); t. XIV, p. 433 (1878).

([2]) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXCII, p. 257 (1878); t CX . 241; t. CXCV, p. 228; t. CXCXVI, p. 58 (1879).

pose spontanément en oxygène et hydrate de bioxyde de baryum : BaO^2, HO (Schöne). J'ai obtenu ainsi, après onze jours, cet hydrate. Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique étendu, vers la même température, a dégagé $+9,56$; d'où résulte

$$BaO^2 \text{ anhydre} + HO \text{ liq.} = BaO^2, HO \text{ dégage : } +1,4;$$
$$\text{eau solide : } +0,7.$$

Le nouveau corps, à son tour, se résout lentement en hydrate de baryte et oxygène.

En effet, après deux mois de conservation dans un flacon fermé, il ne contenait plus que la douzième partie de l'oxygène actif originel ; c'est-à-dire que les $\frac{11}{12}$ du corps étaient résolus en hydrate de baryte et oxygène.

4. Le composé primitif perd son oxygène en totalité et plus rapidement, si on le lave avec de grandes quantités d'eau, ou si on le conserve pendant quelque temps sous une couche de ce liquide. J'ai obtenu ainsi un hydrate de bioxyde de baryum cristallisé, $BaO^2, 10HO$. J'ai préparé le même hydrate, sous le poids de plusieurs kilogrammes, en versant l'eau oxygénée brute dans l'eau de baryte, en excès. Son analyse sera donnée dans une Note spéciale (p. 159).

Cet hydrate se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, en dégageant $+1^{Cal},91$; d'où l'on tire

$$BaO^2 + 10HO \text{ liq.} = BaO^2, 10HO \text{ crist. dégage : } +9^{Cal},1;$$
$$\text{eau solide : } +1,9.$$

Ce même hydrate de bioxyde se change assez rapidement, surtout sous une couche d'eau, en hydrate de baryte $BaO, 10HO$ et oxygène.

5. Tels sont les faits : montrons-en la signification.

1° L'eau oxygénée et l'eau de baryte formeraient du bioxyde anhydre avec dégagement de chaleur :

$$HO^2 + BaO, HO \text{ étendue}$$
$$= BaO^2 \text{ anhydre} + 2HO + \text{eau, dégagerait : } +2^{Cal},8.$$

En présence d'un excès de baryte, on obtient en réalité un hydrate $BaO^2,10HO$; ce qui dégage : +11,9.

Mais en présence d'un excès d'eau oxygénée, le bioxyde se combine à mesure avec un deuxième équivalent d'eau oxygénée, en dégageant + 5,1; ce qui fait pour la réaction réelle

$$2HO^2 + BaO,HO \text{ étendue} = BaO^2,HO^2 + 2HO + \text{eau} : +7,9$$

Cette quantité de chaleur est plus que suffisante pour expliquer, non seulement la réaction directe, mais aussi la formation du nouveau composé avec une liqueur qui renferme de l'eau oxygénée, du chlorure de baryum et de l'ammoniaque : liqueur obtenue en dissolvant le bioxyde de baryum brut dans l'acide chlorhydrique et en y ajoutant ensuite de l'ammoniaque. En effet, l'écart entre les chaleurs de formation du chlorure de baryum et du chlorhydrate d'ammoniaque, depuis les bases, est seulement + 2,4 au lieu de + 7,9. Le nouveau composé peut donc se former aux dépens du chlorure de baryum dans des conditions où l'hydrate de baryte ne saurait prendre naissance.

2° Le composé BaO^2,HO^2 se change spontanément en bioxyde de baryum hydraté, avec dégagement de chaleur

$$BaO^2,HO^2 = BaO^2,HO + O, \text{ dégage} : + 7^{Cal},1.$$

Cette réaction a lieu sur le corps pur.

Opérée dans un appareil dessiccateur, elle fournit du bioxyde anhydre, à cause de la tension de dissociation de l'eau dans l'hydrate.

Cette tension mérite d'être remarquée, car elle autoriserait à rapporter la réaction réelle au bioxyde anhydre, corps dont la formation dégagerait encore : $+ 5^{Cal},7$.

En présence d'une grande quantité d'eau, il se forme un hydrate plus avancé

$$BaO^2,10HO, \text{ avec dégagement de} : + 14^{Cal},8.$$

3° Cependant les hydrates de bioxyde se décomposent à leur tour. En effet, le monohydrate

$$BaO^2, HO = BaO, HO + O, \text{ dégage : } +1^{Cal},4.$$

Si l'on faisait le calcul depuis BaO^2 anhydre, comme l'état de dissociation du premier hydrate l'autorise, on aurait même : $+2^{Cal},8$.

L'hydrate cristallisé de bioxyde le plus riche en eau dégage son excès d'oxygène

$$BaO^2, 10HO = BaO, 10HO + O, \text{ en développant : } +5^{Cal},9.$$

La décomposition spontanée du bioxyde de baryum hydraté s'explique donc, quel qu'en soit l'état d'hydratation, en raison du déplacement du deuxième équivalent d'oxygène par l'eau ; le composé primitif se trouvant ainsi changé dans tous les cas en hydrate de baryte avec dégagement de chaleur.

6. C'est par la même suite de réactions que l'on peut expliquer l'instabilité de l'eau oxygénée, en présence d'une trace de baryte ou d'un autre alcali. Une certaine dose d'eau oxygénée s'unit d'abord à l'alcali, pour former le composé double décrit plus haut, et cela avec dégagement de chaleur ($+7^{Cal},9$) :

$$2HO^2 + BaO, HO = BaO^2, HO^2 + 2HO.$$

Puis ce composé se change en hydrate de bioxyde et perd la moitié de son oxygène, avec un nouveau dégagement de chaleur ($+7^{Cal},4$) :

$$BaO^2, HO^2 = BaO^2, HO + O.$$

L'hydrate de bioxyde à son tour devient de l'hydrate de protoxyde, son oxygène excédant étant déplacé par l'eau, toujours avec dégagement de chaleur ($+1^{Cal},4$) :

$$BaO^2, HO = BaO, HO + O.$$

L'ensemble de la métamorphose satisfait, on le voit, au théorème des transformations successives.

Nous sommes ainsi revenus à l'état originel de l'alcali. L'alcali entre alors en réaction sur une nouvelle dose d'eau oxygénée, qui se détruit comme la première, et la transformation se poursuit jusqu'à la décomposition totale de l'eau oxygénée; elle a lieu en vertu d'une chaîne méthodique et sans cesse reproduite de réactions qui sont, chacune individuellement aussi bien que dans leur ensemble, exothermiques.

SUR LES HYDRATES DU BIOXYDE DE BARYUM;

Par M. BERTHELOT.

1. D'après Thenard, l'eau oxygénée précipite l'eau de baryte en donnant naissance à des paillettes nacrées d'hydrate de bioxyde de baryum. Cet hydrate a été étudié depuis par M. Brodie, par M. Schöne et par moi-même.

Placé dans le vide, il perd toute son eau et se change en bioxyde anhydre, BaO^2. Ce fait prouve que l'eau possède une tension de dissociation notable dans tous les hydrates de bioxyde de baryum.

2. Cependant, si on conserve l'hydrate primitif dans des flacons ou sous une couche d'eau, il dégage peu à peu son oxygène et se change en hydrate de baryte, comme je l'ai reconnu (*voir* ce Recueil, 5e série, t. XIV, p. 433).

3. La composition véritable de l'hydrate primitif lui-même n'est pas bien connue, et il paraît exister plusieurs composés définis distincts, formés par l'association de l'eau avec le bioxyde de baryum.

4. L'un de ces composés, observés par M. Schöne, renferme seulement $1^{éq}$ d'eau de cristallisation

$$BaO^2, HO.$$

Il résulte de la transformation d'un composé spécial d'eau oxygénée et de bioxyde BaO^2, HO^2. Il n'offre pas d'ailleurs une stabilité complète; car, d'une part, il perd son eau dans le vide, en se changeant en bioxyde anhydre, lorsqu'on absorbe à mesure la vapeur d'eau qu'il émet; et, d'autre part, lorsque cette vapeur demeure présente, il se change spontanément en hydrate de baryte, avec dégagement d'oxygène :

$$BaO^2, HO = BaO, HO + O.$$

Cet hydrate de bioxyde se distingue encore par sa chaleur de formation : soit $+ 1^{Cal},4$ pour la combinaison $BaO^2 + HO$; quantité presque double de celle ($+ 0,9$) qui répond à la fixation de chaque équivalent d'eau dans la formation de l'hydrate plus avancé $BaO^2, 10HO$.

5. Pendant le cours de mes recherches sur le bioxyde de baryum, j'ai obtenu, en effet, un hydrate plus hydraté : $BaO^2, 10HO$; ce corps me paraît défini, d'après son aspect et ses propriétés physiques. Je l'ai préparé d'abord en lavant avec de grandes quantités d'eau le composé BaO^2, HO^2. Les cristaux obtenus ont été séchés sur une brique poreuse [1]. Ils offraient l'aspect de paillettes brillantes, semblables à l'acide borique hydraté.

Je les ai préparés encore deux autres fois, sous le poids de plusieurs kilogrammes, en versant l'eau oxygénée brute dans l'eau de baryte, maintenue constamment en excès. J'ai desséché les échantillons de cette substance, tantôt sur une plaque poreuse jusqu'à siccité apparente complète [2], tantôt entre des papiers [3]. Voici les analyses des produits ainsi obtenus :

	Analyses.			Formule
	[1]	[2]	[3]	$BaO^2, 10HO$.
BaO..........	43,1	43,9	43,9	43,8
O actif.......	4,9	4,3	4,4	4,6
Eau (par diff.).	52,0	51,7	51,8	51 6

Si on lave ces cristaux avec un mélange d'alcool et d'éther, ou si on les abandonne dans un appareil dessiccateur, ou même à l'air pendant quelque temps, ils perdent de l'eau et on peut les obtenir avec telle composition que l'on voudra, suivant le terme arbitraire de leur efflorescence. Cependant, je le répète, ce composé peut être isolé avec la composition définie que précisent les analyses ci-dessus et il me paraît posséder une existence propre.

6. Deux autres hydrates ont été signalés, tels que : un hydrate $BaO^2, 7HO$, que j'avais observé en comprimant entre des papiers pendant quelque temps l'hydrate précipité ; et un hydrate $BaO^2, 8HO$, que M. Schöne a obtenu en lavant ce même précipité au moyen d'un mélange d'alcool et d'éther.

Ces deux derniers hydrates sont-ils réellement distincts entre eux et de l'hydrate à $10HO$? constituent-ils de véritables composés définis ?

La question serait facile à résoudre pour des composés en gros cristaux et faciles à isoler de leur eau mère ; mais elle est, au contraire, fort équivoque pour les hydrates de bioxyde de baryum, en raison de leur constitution physique. En effet, l'hydrate précipité est formé de cristaux excessivement fins, et rappelant le bistéarate de potasse précipité. Dès qu'on cherche à l'isoler, soit en le comprimant entre des papiers, soit en le plaçant sur une brique poreuse, il perd son éclat et prend l'apparence d'une matière feutrée, opaque, retenant mécaniquement l'eau mère interposée, et cependant rapidement efflorescente, dès que celle-ci est écartée. Dans ces conditions, il n'est pas facile de savoir à quel moment le corps est privé complètement de son eau mère, sans cependant être déjà effleuri et surtout s'il existe des hydrates spéciaux, moins hydratés que $BaO^2, 10HO$.

Si l'on procède par pesées, on ne sait à quel terme précis

s'arrêter. Si l'on comprime le corps entre des papiers, le moment où le papier cesse d'être imbibé et celui où le corps est déjà effleuri ne se distinguent pas avec certitude. Les lavages avec un mélange d'alcool et d'éther, employés par M. Schöne, sont très sujets à caution, comme susceptibles d'enlever quelque dose d'eau à un composé si facilement dissociable. Bref, la question de savoir s'il existe un corps renfermant $BaO^2,7HO$ ou $BaO^2,8HO$ laisse beaucoup de doutes dans mon esprit, comme elle en laissera dans celui de tout chimiste non prévenu qui verra et maniera ces composés.

SUR LA STABILITÉ DE L'EAU OXYGÉNÉE;

Par M. BERTHELOT.

1. On sait que l'eau oxygénée se décompose d'elle-même, avec formation d'eau et d'oxygène; décomposition spontanée qui s'explique par ce que l'eau oxygénée dégage de la chaleur en se décomposant :

$$HO^2 \text{ étendue} = HO + O, \text{ dégage : } +10,8;$$

c'est-à-dire que sa décomposition n'exige point le concours d'une énergie étrangère. J'ai fait quelques observations sur la marche de cette décomposition, qui me paraît donner lieu à des remarques d'un intérêt général.

2. Une liqueur renfermant par litre $3^{gr},85$ d'oxygène, c'est-à-dire $8^{gr},18$ d'eau oxygénée, et contenant en même temps $0^{gr},15$ d'acide sulfurique (SO^4H), a été abandonnée dans un flacon, à une température comprise entre 10° et 15°. Voici les proportions d'oxygène actif, y, qu'elle renfermait après un nombre de jours t :

t.	y.	t.	y.
0..........	3,85	27..........	1,32
2..........	3,66	34..........	0,85
6..........	3,42	38..........	0,70
9..........	3,06	41..........	0,63
10..........	2,89	54..........	0,40
14..........	2,55	87..........	0,172
18..........	2,10		

La décomposition s'est faite d'abord proportionnellement au temps, et d'après la formule $y = -0,094t + 3,85$, laquelle représente les observations du premier mois : aussi fidèlement du moins qu'on pouvait l'espérer, étant données les variations de la température ambiante. Mais, à partir de ce terme, la réaction s'est ralentie de plus en plus. Son accomplissement n'aurait pas été terminé, même au bout de deux années, ainsi qu'il résulte de mes observations (mai 1880) sur d'autres échantillons, préparés en décembre 1877, et qui renfermaient encore de l'eau oxygénée. Cependant, au bout d'un temps plus long encore, toute l'eau oxygénée finit par disparaître, comme le prouve l'examen d'échantillons plus anciens : il résulte de ces faits que l'eau oxygénée n'a pas de tension finie de dissociation.

Le même ralentissement avec la dilution peut être manifesté, en étendant d'eau une solution donnée d'eau oxygénée. Ainsi une liqueur renfermant $2^{gr},10$ d'oxygène disponible a été étendue avec 20^{vol} d'eau, c'est-à-dire réduite au titre de $0^{gr},100$ par litre. Au bout de trente-six jours, la liqueur concentrée était tombée à 0,400; tandis que la liqueur diluée n'avait pas varié notablement. Au bout de soixante-neuf jours, la liqueur concentrée était réduite à 0,172; la liqueur diluée à 0,088 seulement.

2. La décomposition de l'eau oxygénée pure ou très concentrée est, au contraire, beaucoup plus rapide que ne l'indiquerait une simple proportionnalité avec le temps de

la conservation. Pendant une certaine période consécutive il y a proportionnalité; c'est-à-dire que la courbe figurative du phénomène se confond avec sa tangente; puis la réaction se ralentit, en suivant une marche asymptotique.

Ces relations se retrouvent dans l'étude de l'ozone. Par exemple, un gaz sec renfermant 53^{mgr} d'ozone au litre a perdu 24^{mgr} en vingt-quatre heures. Une fois réduit à 22^{mgr}, il s'est transformé proportionnellement au temps pendant deux semaines, ce qui l'a réduit à 4^{mgr}; puis l'action s'est ralentie de plus en plus. Après deux mois, tout l'ozone avait disparu ([1]).

Il est probable que ce sont là des relations générales pour toute décomposition exothermique, lentement effectuée dans un milieu homogène, sur les composés qui n'ont point de tension finie de dissociation.

3. La vitesse de la transformation varie d'une façon extraordinaire avec la présence des substances étrangères contenues dans la liqueur. Par exemple, une liqueur renfermant $1^{gr},66$ d'oxygène actif au litre, et dont l'acidité, presque insensible, était due à $0^{gr},009$ d'acide chlorhydrique (associés à quelques milligrammes de chlorure de baryum), s'est décomposée d'abord suivant la loi suivante, vérifiée jour par jour pendant deux mois, dans les mêmes conditions de température que ci-dessus :

$$y = -0{,}0182t + 1{,}66.$$

La loi est pareille, mais la vitesse cinq fois moindre. L'examen d'une solution analogue, rendue acide par l'acide chlorhydrique renfermant un peu de chlorure de baryum, et qui a été conservée pendant deux ans, a également

---

([1]) On voit par là que l'eau oxygénée est plus stable que l'ozone. L'éther ozoné, ce composé singulier qui se forme par la réaction de l'ozone sur l'éther anhydre, est plus stable encore. J'en possède un échantillon préparé depuis deux ans et demi et qui a conservé la propriété de fournir de l'eau oxygénée en dose notable, lorsqu'on l'agite avec l'eau pure.

manifesté plus de stabilité que l'examen des solutions acidulées par l'acide sulfurique.

Au surplus, la stabilité de l'eau oxygénée ne dépend pas de son titre acide, mais de l'absence de toute trace de base ou d'alcali libre. Tandis que la moindre trace d'oxyde précipité ou d'alcali soluble, préexistant ou formé aux dépens du verre, en détermine la décomposition rapide, celle-ci ne semble guère modifiée par la présence d'une dose plus ou moins notable d'un même acide. La nature spéciale de l'acide paraît avoir plus d'influence.

4. Je n'ai fait que peu d'essais sur l'influence de la température. Elle accélère la décomposition de l'eau oxygénée : cette accélération étant d'autant moindre, d'ailleurs, que la liqueur est plus diluée. On sait qu'une portion très sensible d'eau oxygénée passe avec la vapeur d'eau à la distillation. J'ai vérifié encore qu'il subsiste une dose notable d'eau oxygénée dans une solution maintenue à 100° pendant une heure.

5. Quelques mots, en terminant, sur la stabilité que certains composés acquièrent sous l'influence de la dilution. Cette stabilité peut être absolue, comme il arrive pour les hydrates, acides, basiques ou salins, dont la formation intégrale exige la présence d'une quantité d'eau déterminée [1]. Il en est de même des éthers, que l'eau tend à décomposer, mais dont le dédoublement se trouve arrêté à une limite moins avancée, en présence d'un excès de l'alcool ou de l'acide entrant dans leur composition [2]. Pour d'autres composés, la décomposition, n'étant limitée par aucune influence contraire, se trouve cependant ralentie par suite de la raréfaction de la matière qui se décompose.

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 149 à 153.

(2) J'ai établi par de nombreuses expériences, de 1854 à 1862, cette influence des proportions relatives, et spécialement celle d'un excès de l'un ou de l'autre des composants sur la limite d'équilibre des systèmes. (*Voir* le même Ouvrage, t. II, p. 79 à 87.)

Le dissolvant agit ici sur le corps dissous, comme la diminution de pression sur les composés gazeux [1]. J'ai développé ailleurs cette théorie, dont l'histoire de l'eau oxygénée fournit une nouvelle application.

ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'OXYDE D'ARGENT ET SUR L'ARGENT MÉTALLIQUE;

Par M. BERTHELOT.

1. La Chimie offre peu de réactions plus étranges que celle de l'oxyde d'argent sur l'eau oxygénée : l'un et l'autre de ces corps perdant, dit-on, leur oxygène, et l'argent libre étant régénéré. Cette réaction a été attribuée jusqu'ici à quelque mystérieuse action de présence. J'ai été conduit à en reprendre l'étude à la suite de mes recherches sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis, et je suis arrivé à des résultats inattendus.

2. On ne saurait révoquer en doute la réduction de quelque dose d'oxyde d'argent ; le métal réduit pouvant être isolé, en dissolvant l'excès d'oxyde inaltéré par un acide étendu. La poudre impalpable que l'on obtient ainsi est bien de l'argent pur, comme je l'ai vérifié par l'analyse.

3. Mais *le volume de l'oxygène dégagé est précisément égal à celui que peut fournir l'eau oxygénée*, contrairement à l'opinion reçue jusqu'à ce jour. Il en est ainsi du moins avec l'eau oxygénée, assez étendue pour ne pas donner lieu à des élévations de température locales et capables de détruire par elles-mêmes l'oxyde d'argent.

Voici des nombres :

100^{cc} d'eau oxygénée renfermaient, d'après le dosage par

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 62.

le permanganate, 114^{cc} (volume réduit) d'oxygène actif.

Cette liqueur, traitée par la mousse de platine, a dégagé en effet 114^{cc},5 d'oxygène libre.

Au contact d'un excès d'oxyde d'argent aggloméré, mais humide, elle a dégagé à froid exactement 114^{cc}.

Mêlée avec une quantité équivalente de nitrate d'argent dissous, dans lequel on a versé ensuite une quantité précisément équivalente de soude, elle a dégagé encore 114^{cc}.

Enfin j'ai reconnu que le volume de l'oxygène dégagé est indépendant de la dose d'oxyde d'argent : il a été trouvé le même, soit avec un grand excès d'oxyde, soit avec des doses égales à 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ et même $\frac{1}{40}$ d'équivalent, par rapport au poids de l'eau oxygénée.

Ces expériences ont été reproduites avec trois échantillons d'eau oxygénée de concentration inégale.

4. La conséquence de ces observations est claire : la matière insoluble qui subsiste après la destruction de l'eau oxygénée doit retenir la totalité de l'oxygène de l'oxyde d'argent primitif.

Cette masse, d'ailleurs, n'est pas homogène. Non seulement elle est séparable en oxyde soluble dans les acides et argent insoluble, par l'action des acides, action que l'on pourrait suspecter, comme susceptible de produire par elle-même sur un oxyde déjà modifié la décomposition qu'elle manifeste; mais, la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent étant exécutée en précipitant l'oxyde du nitrate par un alcali équivalent, au sein de la liqueur même qui renferme l'eau oxygénée, on observe, après la réaction, une substance noire, bien plus foncée que l'oxyde ordinaire, qui vient flotter à la surface, soulevée par les bulles d'oxygène, tandis qu'une poudre grise d'argent métallique tombe au fond. La séparation exacte du dernier corps ne peut être faite que par un acide étendu qui dissout la matière noire; mais la préexistence même du métal libre n'est pas douteuse.

La matière complémentaire ne saurait être dès lors qu'un oxyde supérieur ; sa dissolution, faite à chaud dans l'acide sulfurique étendu, dégage en effet de l'oxygène ([1]).

J'ai déterminé les rapports de poids des divers produits. Par exemple :

I. 50^{cc} d'eau oxygénée (dosée par le permanganate) renfermaient 122^{cc} d'oxygène actif (volume réduit).

Mis en présence de 12^{gr} d'oxyde d'argent humide, c'est-à-dire d'un excès, ils ont dégagé 122^{cc} d'oxygène.

On a versé dans le ballon un excès d'acide sulfurique étendu de 5 volumes d'eau et l'on a fait bouillir ; on a recueilli : oxygène, 40^{cc}, c'est-à-dire un tiers du volume fourni par l'eau oxygénée.

L'argent métallique régénéré pesait 0^{gr},82 ; il équivalait très sensiblement au tiers de l'oxygène actif de l'eau oxygénée (0^{gr},79 au lieu de 0^{gr},82).

II. Volumes équivalents de nitrate d'argent et de soude ont été mêlés, le précipité lavé par décantation, en évitant toute perte, autant qu'il a été possible, et jusqu'à absence complète de nitrate. L'oxyde pur ainsi obtenu, mis en suspension dans l'eau, a été placé en présence d'une dose d'eau oxygénée, équivalente au nitrate d'argent primitif. Après réaction, j'ai trouvé :

	gr
Argent de l'oxyde soluble dans l'acide sulfurique...	1,40
Argent métallique..............................	0,65

La somme 2^{gr},05 est un peu inférieure aux 2^{gr},36 contenus dans la liqueur primitive, à cause du lavage de l'oxyde d'argent; mais le rapport 3 : 1 est observé sensiblement, l'argent métallique formant le tiers du poids total (0,65 au lieu de 0,68). Ce dernier poids répond d'ailleurs, comme on voit, à peu près à un rapport équivalent entre le poids de l'eau oxygénée et celui de l'oxyde d'argent.

III. Voici des expériences faites avec un excès considérable d'eau oxygénée, le poids de l'oxyde d'argent primitif étant

([1]) L'acide nitrique très étendu redissout aussi cet oxyde ; mais il agit toujours, même à froid, sur l'argent qui l'accompagne et dont il attaque en même temps une portion.

déterminé par celui du nitrate d'argent que l'on précipitait par la soude en présence de l'eau oxygénée étendue :

$HO^2 + \frac{1}{5} AgO$... Ag total = 0,432; Ag réduit = 0,140
$HO^2 + \frac{1}{10} AgO$... Ag total = 0,216; Ag réduit = 0,076
$HO^2 + \frac{1}{40} AgO$... Ag total = 0,054; Ag réduit = 0,017

C'est toujours le rapport 3 : 1.

5. Ainsi, la matière qui subsiste après la réaction renferme la totalité de l'oxygène et de l'argent contenus dans l'oxyde d'argent primitif; mais la répartition de ces éléments a été changée sous l'influence du bioxyde d'hydrogène, de façon à représenter un mélange mécanique (séparable par lévigation), dans lequel un tiers de l'argent est libre et le tiers de l'oxygène correspondant combiné au surplus de l'oxyde d'argent, en formant un sesquioxyde, dont les acides le dégagent à l'état de liberté :

$$3AgO = Ag^2O^3 + Ag.$$

Cette réaction a lieu sur la totalité de l'oxyde d'argent employé, tant que le poids de cet oxyde d'argent demeure inférieur ou tout au plus égal à l'équivalent de l'eau oxygénée. Au-dessus, l'excès d'oxyde d'argent demeure inaltéré. Dans tous les cas, la totalité de l'eau oxygénée est détruite, d'après l'équation suivante :

$$3HO^2 + 3AgO = O^3 + Ag^2O^3 + 3HO + Ag.$$

Ce sont là des faits d'expérience.

6. Le sesquioxyde d'argent se présente en flocons noirs, hydratés, tout à fait distincts de l'oxyde brun ordinaire et bien plus foncés. Les acides étendus l'attaquent à froid, en formant une émulsion brune qui traverse les filtres; mais ils ne tardent pas, surtout à chaud, à le dissoudre, en dégageant de l'oxygène et en régénérant des sels d'argent ordinaire. Cette réaction est très nette avec l'acide sulfurique,

en opérant en présence d'une dose d'eau suffisante pour dissoudre le sulfate d'argent. L'acide nitrique agit d'une manière analogue. L'acide acétique attaque le sesquioxyde bien plus difficilement, surtout à froid. L'acide chlorhydrique le change peu à peu en chlorure, en dégageant de l'oxygène gazeux, sans que la liqueur filtrée retienne ni eau oxygénée ni composé oxydant capable d'agir sur l'iodure de potassium.

Séché, même à froid dans une cloche au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, le sesquioxyde d'argent perd peu à peu son oxygène excédant. Il semble dès lors que ce soit un hydrate et que l'oxyde même soit incapable d'exister à l'état anhydre. Il attire l'acide carbonique de l'air, en se changeant en carbonate ordinaire.

7. Cet oxyde est probablement le même qui se développe dans la réaction de l'ozone sur l'argent humide, mais en trop petite quantité pour être étudié. J'avais espéré l'obtenir pur en faisant passer de l'ozone à travers l'eau renfermant en suspension de l'oxyde d'argent récemment précipité. L'action a lieu en effet : l'oxyde d'argent noircit peu à peu, surtout à la surface de l'eau et sur les parois du verre, où il se forme une couche adhérente et légèrement miroitante; mais cette action est très lente et très incomplète. L'oxyde ainsi modifié se dissout sans résidu métallique dans l'acide sulfurique étendu.

On peut manifester la formation du sesquioxyde d'argent plus nettement encore, en remplissant un flacon d'oxygène ozoné, aussi riche que possible; puis on y ajoute une seule goutte d'une solution de nitrate d'argent et une goutte de potasse, afin de précipiter l'oxyde d'argent. On agite très vivement, de façon à projeter des parcelles de précipité sur les parois. Au bout de peu de minutes, le précipité noircit au point de contact avec le gaz ozoné, c'est-à-dire sur sa face intérieure; tandis qu'il garde sa couleur châtain brunâtre au contact du verre, là où l'ozone n'arrive

pas. Souvent même le sesquioxyde noir forme une auréole autour de l'oxyde brun châtain. L'expérience est délicate, mais frappante.

8. Si nous nous reportons maintenant à la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, nous sommes conduits à l'expliquer par la formation d'un premier composé, dérivé de ces deux corps et tel que $Ag^2O^3, 3HO^2$, ou plutôt $2AgO^3, nHO$.

Un tel corps serait formé avec séparation d'argent métallique, à équivalents égaux,

$$3HO^2 + 3AgO + (n-3)HO = 2AgO^3, nHO + Ag.$$

Mais ce premier composé se détruit aussitôt en eau, sesquioxyde hydraté et oxygène :

$$2AgO^3, nHO = Ag^2O^3, nHO + O^3.$$

Cette réaction est pareille à celle des dérivés du bioxyde de baryum (*voir* ce Volume, p. 154).

L'existence réelle d'un premier composé de cette nature est facile à apercevoir, lorsqu'on prend, à une température voisine de zéro, l'eau oxygénée mélangée de nitrate d'argent et qu'on y verse goutte à goutte une solution alcaline. Il se produit d'abord un précipité brun, sans dégagement gazeux; mais, au bout de quelques secondes, l'effervescence se déclare, l'oxygène se dégage et la masse noircit de proche en proche. Ce composé initial est trop instable pour avoir pu être isolé.

9. J'ai cherché à déterminer la chaleur de formation du sesquioxyde d'argent par l'étude thermique de la réaction de l'oxyde d'argent sur l'eau oxygénée. Quelles qu'aient été les proportions relatives des deux corps, la chaleur dégagée a été trouvée sensiblement la même que celle de la décomposition spontanée de l'eau oxygénée étendue, soit $+10^{Cal},8$ pour HO^2.

J'ai obtenu, par exemple :

	Cal
Avec $HO^2 + \frac{2}{3} AgO$ anciennement préparé	+ 10,9
Avec $HO^2 + \frac{1}{8} AgO$ précipité dans la liqueur même	+ 10,8
Avec AgO : HO^2 mêlée avec AzO^6Ag, puis traitée par NaO...	+ 10,5 (1)
» HO^2 mêlé avec NaO, puis traitée par AzO^6Ag....	+ 10,8
» AzO^6Ag traité par NaO, puis mêlé avec HO^2.....	+ 10,7

Il résulte de ces chiffres que la transformation de l'oxyde d'argent ordinaire en sesquioxyde et argent métallique,

$$3AgO + nHO = Ag^2O^3, nHO + Ag.$$

répond à un phénomène thermique sensiblement nul.

Par conséquent, si la formation du protoxyde,

$$Ag + O = AgO \text{ dégage : } +3^{Cal},5,$$

comme je l'admets, celle du sesquioxyde,

$$Ag^2 + O^3 + nHO = Ag^2O^3, nHO, \text{ dégagera : } +10,5.$$

La combinaison du sesquioxyde avec l'eau oxygénée doit dégager de la chaleur, comme je l'ai prouvé (p. 153) pour la combinaison de l'eau oxygénée et du bioxyde de baryum : or ce dégagement de chaleur est le point de départ des transformations consécutives.

10. En résumé, la théorie de la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent paraît être la suivante :

L'eau oxygénée forme avec l'oxyde d'argent, à équivalents égaux, un premier composé instable, tel que $Ag^2O^3, 3HO^2$ ou plutôt $2AgO^3, nHO$, avec séparation d'argent métallique. Puis ce composé se décompose presque aussitôt en sesquioxyde hydraté, Ag^2O^3, nHO, eau et oxygène; la somme des deux effets (et probablement aussi chacun d'eux séparément) étant un dégagement de chaleur.

---

(1) En déduisant la chaleur dégagée par AzO^6Ag étendu + NaO étendue, dans les mêmes conditions.

Si l'oxyde d'argent est en excès, tout en reste là ; mais, s'il y a au contraire un excès d'eau oxygénée, l'action se renouvelle; attendu que le sesquioxyde agit à son tour sur l'eau oxygénée pour reproduire la combinaison $2AgO^3, nHO$, laquelle se décompose encore, et ainsi de suite indéfiniment, jusqu'à destruction totale de l'eau oxygénée.

11. La même théorie rend compte de la décomposition de l'eau oxygénée au contact de l'argent métallique. On sait que cette action est surtout vive avec l'argent très divisé, tel que celui qui résulte de la réduction antérieure de l'oxyde d'argent par l'eau oxygénée. Mais ce n'est pas là une action de présence, comme on l'avait supposé jusqu'ici, car l'argent s'oxyde partiellement dans la réaction.

Je m'en suis assuré en purifiant l'argent précipité, à l'aide d'une ébullition réitérée avec l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ne lui abandonnât plus rien. Si l'on fait agir alors cet argent purifié sur l'eau oxygénée, qu'il décompose avec effervescence, on peut constater ensuite, au moyen de l'acide sulfurique étendu, une régénération notable d'oxyde d'argent. L'addition d'un peu d'acide chlorhydrique ou sulfhydrique à la liqueur filtrée le démontre.

L'argent absolument pur, pris en feuilles minces, agit bien plus lentement sur l'eau oxygénée. Cependant il forme aussi quelques traces d'oxyde, manifestées déjà par le changement de teinte que le métal éprouve par places; traces d'oxyde que l'acide sulfurique étendu dissout : on les constate ensuite dans les liqueurs filtrées.

Dès lors, on est autorisé à attribuer l'action décomposante de l'argent métallique sur l'eau oxygénée à la formation du sesquioxyde d'argent, jouant le rôle d'intermédiaire continu dans la décomposition de l'eau oxygénée.

C'est ainsi que nous sommes ramenés à la théorie ther-

mochimique qui envisage les prétendues actions de présence comme dues en réalité à un cycle régulier de métamorphoses exothermiques.

On remarquera encore comment une dose limitée, et même très faible, d'oxyde d'argent transforme une quantité illimitée d'eau oxygénée. L'analogie de ce phénomène avec la réaction d'un ferment, particulièrement d'un ferment soluble, sur un sucre ou autre corps fermentescible est frappante, et la théorie doit en être pareille.

SUR LE TRIOXYDE D'ARGENT;

Par M. BERTHELOT.

1. On sait que l'électrolyse de l'azotate d'argent donne naissance à un composé particulier, observé d'abord par Ritter (1804), puis par Grotthus, et qui a été l'objet des études de divers chimistes et physiciens. Regardé à l'origine comme un simple bioxyde d'argent, il contient aussi les éléments de l'acide azotique, reconnus depuis. C'est ce composé que j'ai soumis à un nouvel examen, dans le cours de mes recherches sur l'action réciproque de l'eau oxygénée et de l'oxyde d'argent; le peroxyde dont il dérive jouant un rôle essentiel dans cette réaction.

2. Je l'ai préparé au moyen d'une pile de 4 éléments Bunsen, agissant sur l'azotate d'argent dissous dans 10 parties d'eau, les liquides des deux pôles étant séparés au moyen d'un vase poreux. Dans l'espace de vingt-quatre heures, j'ai obtenu plusieurs grammes du composé. Je l'ai agité un instant avec de l'eau pure, pour le priver d'eau mère, puis séché très rapidement sur du papier buvard, par simple contact et sans pression.

3. Le composé se présente sous la forme de grosses ai-

guilles noires, lamelleuses, épaisses, striées, brillant d'un aspect métallique. Mais les cristaux du composé argentique ne subsistent sous cette forme que pendant peu de temps. Le corps, abandonné à lui-même, soit à l'état pur, soit au sein de la liqueur où il s'est formé, ne tarde pas à se décomposer. Les grosses aiguilles primitives tombent en morceaux, suivant certains clivages, en perdant leur éclat; puis ces morceaux se réduisent, d'eux-mêmes et peu à peu, en une poudre noire et amorphe. Cette transformation s'opère avec dégagement d'oxygène; elle a lieu même à froid, le corps étant à l'état de décomposition continue. Elle s'accélère avec l'élévation de la température et elle devient explosive un peu au-dessus de 100°. Les lavages la développent également, l'eau enlevant peu à peu de l'azotate d'argent.

4. Voici une expérience exécutée sur $1^{gr},089$ de matière. Celle-ci était contenue dans un petit tube, rempli au préalable de gaz carbonique, renfermant un thermomètre et disposé presque à frottement dans un tube de verre mince, ce dernier étant échauffé au sein d'un bain de paraffine. La température du bain étant 112°, celle du thermomètre intérieur 103°, la décomposition s'est accélérée brusquement, avec projections et production explosive de gaz oxygène. Le thermomètre intérieur s'est élevé jusqu'à 163° : signe d'un grand dégagement de chaleur, surtout si l'on remarque combien la masse du corps décomposé ($0^{gr},08$ environ réduite en eau) était faible, comparativement à celles réunies du thermomètre, du tube et des autres corps environnants. En même temps, toute la matière s'est changée en une poudre noire impalpable.

Le volume de l'oxygène dégagé, d'après sa mesure exacte, était de 67^{cc}. Cet oxygène est toujours accompagné par un peu d'eau. La masse, traitée par l'acide sulfurique étendu et chaud, a dégagé encore $3^{cc},2$ d'oxygène et s'est dissoute complètement, sans résidu d'argent métallique,

mais en formant du sulfate d'argent et de l'acide azotique.

Une masse analogue, obtenue dans une autre expérience de décomposition, a été traitée par l'eau, à laquelle elle a cédé de l'azotate d'argent, en laissant de l'oxyde insoluble. Quand l'oxyde retient un excès d'oxygène et qu'on le traite à froid par l'acide azotique, il forme d'abord une solution ou émulsion brune, analogue à celle du sesquioxyde d'argent.

5. L'analyse du composé, très récemment préparé, a fourni :

	Analyse.	Formule.
Ag	76,5	76,3
O [1] excédant	8,9	9,0
HO [2]	1,3	1,3
Az [3]	1,9	2,0
O (de AgO et AzO^6Ag)	11,4	11,4
	100,0	100,0

Ainsi le composé répond à la formule

$$4AgO^3, AzO^6Ag, HO.$$

6. A mesure qu'on s'éloigne du moment de la préparation, la dose d'argent s'accroît, comme je l'ai vérifié : la composition du corps se rapprochant de celle qui répondrait à $AzO^6Ag + 4AgO$, lequel fournirait

$$Ag = 85,1;\ Az = 2,2;\ O \text{ excédant nul.}$$

Cette décomposition lente explique les résultats observés par les savants qui ont étudié précédemment le composé. M. Fischer [4], qui avait séché le corps à 35°, a obtenu

(1) C'est l'oxygène qui excède la composition de l'oxyde d'argent et de l'azotate. Il a été dosé en volume, au moyen du pyrogallate de potasse, après avoir été dégagé comme il a été dit et privé d'acide carbonique.

(2) Recueillie dans un tube à ponce sulfurique.

(3) Dosé en volumes, en décomposant le corps par le cuivre métallique.

(4) *Journal für prakt. Chemie*, t. XXXIII, p. 237.

Ag = 78,9 ; M. Mahla [1], qui avait purifié son corps par un lavage prolongé (autre cause d'altération), a trouvé Ag = 81,2. Les doses d'oxygène excédant qu'ils ont déterminées, l'un par différence, l'autre au moyen de l'acide oxalique, se sont élevées seulement à 6,1 pour le premier, à 5,0 pour le second ; au lieu de 8,9 que j'ai obtenu effectivement, sous forme gazeuse et en nature, sans échauffer le corps au-dessus de 112°. C'est en raison de cette perte d'oxygène que le corps avait été représenté jusqu'ici par du bioxyde d'argent associé à l'azotate.

7. En réalité, c'est un trioxyde qui est uni à l'azotate d'argent

$$4AgO^3, AzO^6Ag, HO;$$

ou plus probablement le sel d'argent d'un acide argento-azotique

$$(4AgO^3, AzO^5), AgO + HO,$$

acide complexe, analogue aux acides phosphomolybdiques $5MO^3, PO^5$ et $20MO^3, PO^5$ de M. Debray [2], ainsi qu'aux acides silicotungstiques de M. de Marignac.

La réalité de telles combinaisons et leur vrai caractère avaient été méconnus jusqu'à ces dernières années.

8. Elle implique ici un générateur plus simple, le trioxyde d'argent, AgO^3 ou Ag^2O^6, non isolé jusqu'à présent. Ce corps est probablement identique avec le dérivé du sesquioxyde d'argent et de l'eau oxygénée, $Ag^2O^3 + 3HO^2$ ou plutôt $Ag^2O^6 + nHO$, dont j'ai admis l'existence transitoire dans mon Mémoire précédent (p. 169) ; il paraît être le point de départ de la décomposition continue de l'eau oxygénée au contact de l'oxyde d'argent ou de l'argent lui-même.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. LXXXII, p. 295 (1852).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 715.

OBSERVATIONS SUR LA DÉCOMPOSITION DU PERMANGANATE DE POTASSE PAR L'EAU OXYGÉNÉE;

Par M. BERTHELOT.

1. Cette réaction est des plus singulières : en effet, les deux composés, mis en présence dans une liqueur fortement acide, se décomposent réciproquement et perdent tout leur oxygène actif, en étant ramenés l'un et l'autre à l'état de protoxyde [1]. La découverte de ce fait intéressant, due à M. Brodie, a donné lieu à des théories diverses sur la polarité réciproque des atomes. Je me bornerai à montrer que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée est due, comme la plupart des réactions de ce genre, à la formation d'un composé instable, composé dont la destruction spontanée explique le dégagement d'oxygène consécutif.

2. Le point de départ de mes essais est tiré d'une expérience remarquable de notre confrère M. P. Thenard, expérience publiée en 1872 [2], et sur laquelle il n'est pas revenu depuis. C'est ce qui m'autorise à en parler aujourd'hui, me trouvant amené à cette recherche par mes propres études sur l'eau oxygénée. L'expérience consiste à mêler l'eau oxygénée et le permanganate, en solutions

---

(1) Dans des liqueurs neutres ou alcalines, la décomposition est moins simple, l'eau oxygénée étant détruite, tandis que l'acide permanganique est réduit à l'état de bioxyde, ou plutôt d'un oxyde intermédiaire. La formation d'un tel oxyde s'explique par ce que le protoxyde, n'étant pas changé en sel par la présence d'un acide, demeure uni avec une portion de l'oxygène. Le peroxyde de manganèse détermine d'ailleurs la décomposition continue de l'eau oxygénée, en vertu de quelque mécanisme analogue à celui qui préside à la réaction de la baryte et des alcalis peroxydés, d'après l'un de mes Mémoires précédents.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 177 (1872).

acides, au sein d'un mélange réfrigérant : le mélange se décolore aussi bien qu'à la température ordinaire, mais avec cette différence que l'oxygène ne se dégage pas tant que la liqueur demeure refroidie. Voici quelques détails plus circonstanciés.

3. Je prends une dissolution de permanganate de potasse, contenant 20^{gr} de ce sel par litre, et je la mélange peu à peu avec son volume d'une solution d'acide sulfurique de densité égale à 1,737 ($SO^4H + 3HO$ à peu près), en évitant tout échauffement notable.

La liqueur se conserve pendant quelques heures sans altération sensible [1]. Elle peut être refroidie à -12° et au-dessous, sans se congeler.

J'ai aussi remplacé, dans le même but, l'acide sulfurique par l'acide azotique pur, $AzO^6H + 4HO$, bien exempt d'acide nitreux. La liqueur obtenue résiste également à la congélation.

D'autre part, j'ai pris une liqueur renfermant $5^{gr},3$ d'eau oxygénée au litre, avec une trace d'acide sulfurique ($0^{gr},15$ par litre). J'ai encore opéré sur une autre liqueur contenant $3^{gr},5$ d'eau oxygénée, avec une trace d'acide chlorhydrique ($0^{gr},009$ par litre). L'une et l'autre ont été mélangées séparément : d'un côté avec leur volume de l'acide sulfurique précédent ($SO^4H + 3HO$), d'un autre côté avec leur volume d'acide azotique pur ($AzO^6H + 4HO$).

Toutes ces liqueurs sont placées dans des ballons séparés, au sein d'un grand mélange réfrigérant, et refroidies jusqu'à ce que leur température intérieure ait atteint -12°. A ce moment, on prélève un certain volume de la solution d'eau oxygénée, on le place dans un ballon séparé, puis on y verse, d'abord rapidement, puis goutte à goutte, la

(1) Au bout d'un jour, l'acide permanganique est changé en sulfate manganique. Le mélange de permanganate et d'acide azotique dépose de même à la longue de l'oxyde manganique.

solution refroidie du permanganate (renfermant le même acide que la solution d'eau oxygénée), jusqu'à ce que celle-ci cesse de se décolorer. On a aussi opéré les mélanges dans un ordre inverse.

Dans tous les cas, le mélange se décolore lorsqu'il est fait dans des proportions telles que les deux composants, eau oxygénée et acide permanganique, renferment la même dose d'oxygène disponible ([1]). Cette décoloration a lieu *sans qu'il se produise d'effervescence*. Si le ballon est retiré du mélange réfrigérant, il ne tarde pas à s'y développer une vive ébullition. La liqueur, une fois ramenée à la température ordinaire, n'agit plus ni sur le permanganate de potasse, ni sur l'iodure de potassium, ni sur l'acide sulfureux. Elle retient cependant encore une dose notable d'oxygène dissous, qui se dégage par l'agitation, à la façon d'un gaz en solution sursaturée.

4. Il résulte de ces faits que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, dans des liqueurs fortement acides, donne naissance à un *composé incolore*, stable à — 12° dans le milieu où il s'est produit, mais qui se détruit en dégageant de l'oxygène, dès qu'il est ramené à la température ordinaire. Les deux composants le forment suivant une proportion telle qu'*ils contiennent l'un et l'autre la même dose d'oxygène actif*, et la *totalité* de cet oxygène devient libre pendant le réchauffement.

5. Quelle est la nature de ce composé instable et suroxydé? Dérive-t-il du manganèse? ou bien de l'acide étranger, c'est-à-dire de l'acide sulfurique? ou bien de l'eau oxygénée elle-même? Serait-ce tout simplement de l'ozone, qui demeurerait dissous à basse température? C'est ce que je vais examiner.

([1]) C'est-à-dire l'eau oxygénée se résolvant en eau et oxygène, l'acide permanganique (en présence de l'autre acide) en sel de protoxyde de manganèse et oxygène.

1° Le caractère incolore du composé et l'absence de recoloration des produits observés pendant la période de sa destruction paraissent exclure l'existence de tout composé suroxydé du manganèse. Un tel composé devrait d'ailleurs renfermer une dose d'oxygène double de celle de l'oxygène disponible de l'acide permanganique $Mn^2O^7 + O^5$, proportion invraisemblable.

2° J'avais pensé d'abord à l'acide persulfurique. Cette conjecture paraissait confirmée par le fait que l'acide persulfurique, sans action sur le permanganate de potasse lorsqu'il est étendu, le décompose au contraire rapidement lorsqu'il se trouve dissous dans l'acide sulfurique convenablement concentré, tel que $SO^4H + 3HO$. La destruction a lieu même avec des liqueurs refroidies à — 12° : ce qui la rapproche des observations précédentes. Mais, en poussant plus loin la vérification, je m'aperçus que la décomposition de l'acide persulfurique par l'acide permanganique dans les mélanges réfrigérants est plus lente que celle de l'eau oxygénée. Les liqueurs formées avec l'acide persulfurique, une fois retirées du mélange réfrigérant, font effervescence comme les liqueurs d'eau oxygénée ; mais, après avoir été ramenées à la température ordinaire, elles retiennent encore une dose notable d'acide persulfurique, susceptible de précipiter l'iode de l'iodure de potassium. La différence est rendue plus nette encore si l'on étend les solutions refroidies avec 8 à 10 volumes d'eau pure mêlée de glace, ce qui en maintient la température vers 0°. De telles liqueurs, une fois diluées, ne retiennent aucune trace de composé oxydant lorsqu'elles dérivent de l'eau oxygénée ; tandis qu'elles en conservent lorsqu'elles résultent de l'acide persulfurique. L'eau oxygénée ne devient donc pas acide persulfurique dans ces conditions.

Cependant la similitude des réactions des deux systèmes porte à croire qu'il se forme dans les deux cas, avec une

vitesse inégale d'ailleurs, un même composé instable, lorsque l'eau oxygénée et l'acide persulfurique, pris séparément, sont mélangés à l'acide permanganique en présence d'une dose considérable d'acide sulfurique.

J'ajouterai enfin que le même composé prend naissance en présence de l'acide azotique; ce qui exclut la nécessité d'une formation, même transitoire, d'acide persulfurique.

3° Les liqueurs contiennent-elles de l'ozone condensé, ou plutôt dissous? Le gaz qui s'en dégage possède en effet une forte odeur d'ozone; mais sa richesse n'est pas ce qu'exigerait cette hypothèse, car elle n'approche pas de celle de l'oxygène modifié par l'effluve. La formation de l'ozone semblerait d'ailleurs exiger que l'un des deux agents oxydants fournît deux fois plus d'oxygène que l'autre ($O^2 + O = Oz$); tandis que le permanganate et l'eau oxygénée concourent pour des doses égales d'oxygène.

Disons enfin, ce qui est décisif, que l'ozone est à peu près insoluble dans l'eau. Cette question est controversée depuis longtemps. Pour l'éclaircir, j'ai fait barboter dans 10^{cc} d'eau quelques litres d'un gaz renfermant $0^{gr},060$ d'ozone au litre; puis l'eau, transvasée à deux reprises pour la séparer de son atmosphère, a été agitée avec de l'éther, et l'on a ajouté un peu d'acide chromique : il ne s'est pas produit d'acide perchromique bleu, ce qui prouve l'insolubilité à peu près complète de l'ozone dans l'eau.

4° On est ramené ainsi à l'hypothèse d'un *trioxyde d'hydrogène* HO^3, résultant de l'oxydation de l'eau oxygénée par le permanganate de potasse; c'est-à-dire produit par une réaction régulière, inverse de celle de l'eau oxygénée sur les oxydes métalliques, et dans laquelle les deux substances concourent chacune pour une dose égale d'oxygène,

$$Mn^2O^7 + 5\,HO^2 = 2Mn\,O + 5\,HO^3,$$

le protoxyde de manganèse étant changé en sulfate par l'acide auxiliaire.

Le trioxyde d'hydrogène est analogue à divers suroxydes et acides métalliques, ainsi qu'au trisulfure d'hydrogène HS^3, déjà connu. La formation d'un tel composé me paraît l'interprétation la plus probable des faits observés ; mais le corps formé dans les conditions précédentes est si instable, qu'il n'a pas été possible de l'isoler.

NOUVELLES ÉTUDES SUR L'ACIDE PERSULFURIQUE; DE SA FORMATION PAR ÉLECTROLYSE;

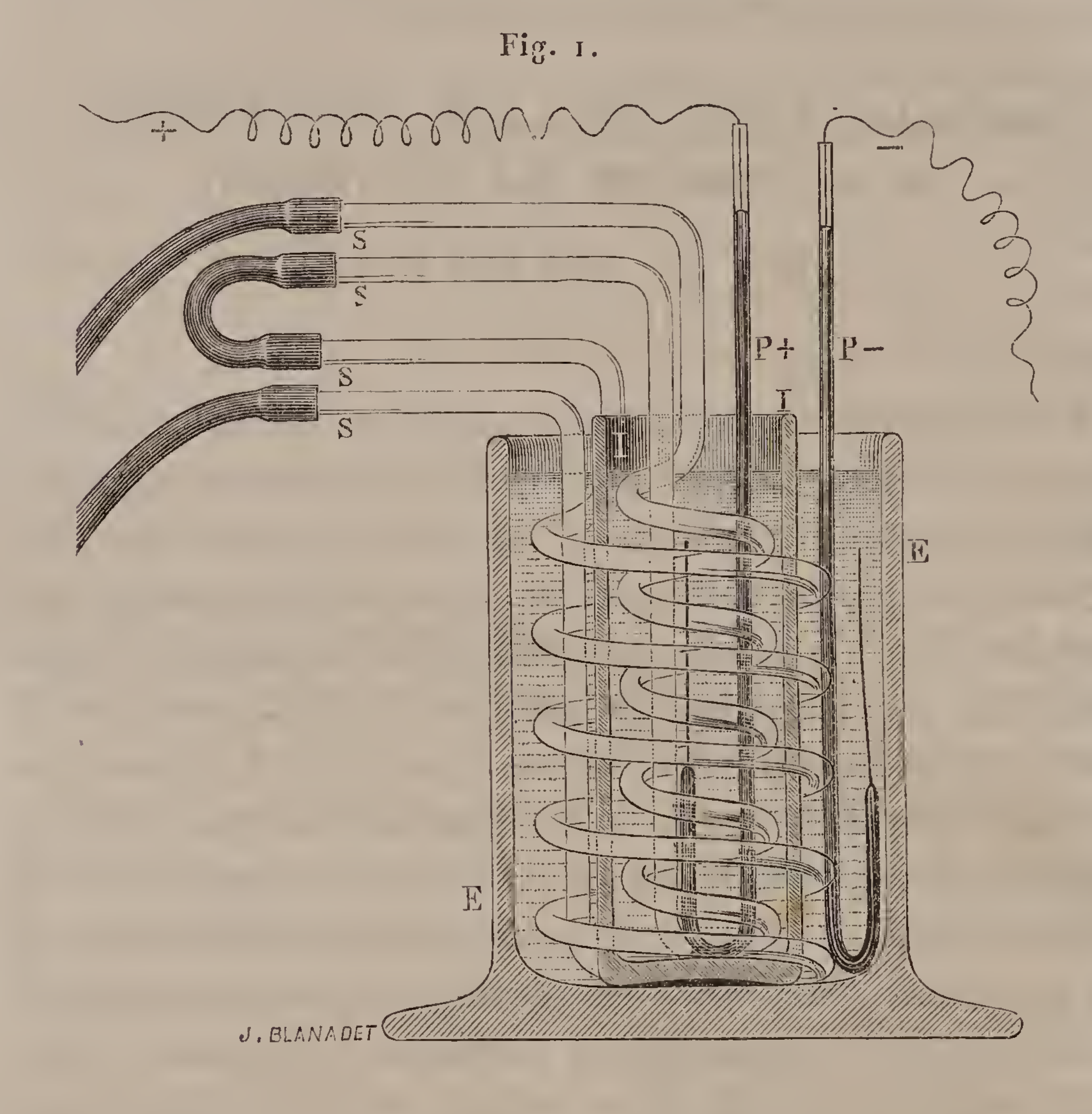
Par M. BERTHELOT.

1. J'ai établi en 1878 l'existence d'un nouvel acide du soufre, l'acide persulfurique [1], et j'ai obtenu ce corps soit à l'état anhydre et cristallisé, par l'effluve électrique, soit à l'état dissous, par l'électrolyse. Je me suis proposé d'étudier davantage le dernier procédé, afin de préparer l'acide persulfurique en quantités notables et d'en mesurer la chaleur de formation. J'ai réussi à avoir des liqueurs renfermant couramment 88gr d'acide persulfurique, S^2O^7, au litre et pouvant atteindre jusqu'à 123gr : limite qui n'a pas été dépassée et qu'il est même difficile d'atteindre et de maintenir, la vitesse de décomposition spontanée du nouvel acide devenant égale à sa vitesse de formation dans des conditions données. Pour achever de définir le phénomène, il suffira de dire que la dernière liqueur contenait en même temps 375gr d'acide sulfurique, S^2O^6, et 850gr d'eau. Le rapport entre les poids des deux acides était celui de 1 : 3, et la liqueur renfermait sept fois son volume d'oxygène actif, c'est-à-dire excédant la composition de l'acide sulfurique.

[1] Ce Recueil, t. XIV, p. 345, 364, 354.

2. On obtient ces résultats en plaçant l'acide sulfurique, convenablement dilué, $SO^4H + 10 HO$ par exemple, dans un vase poreux, II, entouré d'un vase concentrique EE, rempli du même liquide ; les liquides sont refroidis par de l'eau circulant dans deux serpentins SSSS intérieurs ; les électrodes sont formées de gros fils de platine, soudés dans des tubes de verre, qu'ils dépassent de 2 ou 3 centimètres :

Fig. 1.



cette forme est préférable aux lames, afin de diminuer l'action décomposante exercée par le contact du platine sur l'acide persulfurique. Le nouveau composé peut être même obtenu, avec des tensions assez faibles, mais en petite quantité. Il vaut mieux recourir à 6 ou 9 éléments Bunsen, attelés 2 à 2 ou 3 à 3.

3. J'ai opéré avec des liqueurs voisines des compositions suivantes : $SO^4H + HO$, $SO^4H + 2\frac{1}{2}HO$, $SO^4H + 3\frac{1}{2}HO$,

$SO^4H + 6HO$, $SO^4H + 7HO$, $SO^4H + 10HO$ (1 partie d'acide bouilli + 2 parties d'eau environ), et j'ai prolongé l'électrolyse pendant deux, trois, et jusqu'à dix jours consécutifs.

4. Quelle que soit la concentration employée au début, l'électrolyse donne lieu à des phénomènes caractéristiques. D'une part, il y a endosmose électrique du pôle positif, où se forme l'acide persulfurique, vers le pôle négatif; les liquides qui entourent les pôles étant identiques au début. Par suite, le vase poreux se vide peu à peu et le niveau s'y abaisse. Ce n'est pas tout : l'eau traverse le vase poreux en quantité plus grande que l'acide; malgré les pertes dues à l'électrolyse même, la concentration de l'acide s'élève sans cesse dans le vase positif, celle du vase négatif diminuant.

Quel que soit le degré de dilution originel, on traverse ainsi successivement tous les degrés de concentration. L'acide finit par ne renfermer qu'un demi-équivalent d'eau, en surplus de sa formule normale, $SO^4H + \frac{1}{2}HO$; terme qu'il est difficile de dépasser, parce que la conductibilité des liqueurs diminue, à mesure que l'on approche de l'acide monohydraté, lequel n'est plus guère électrolysable. Voici quelques chiffres :

I.

Acide originel $SO^4H + 10HO$

Après quelques jours d'électrolyse et malgré des additions d'eau $SO^4H + 6HO$.........

II.

$SO^4H + 2,5HO$.

16h d'électrolyse.		$+2,2HO$
21	»	$+2HO$
40	»	$+1,4HO$
68	»	$+1,3HO$

III.

$SO^4H + 7HO$.

24h d'électrolyse.		$+4,7HO$
30	»	$+3HO$
48	»	$+1,2HO$

IV.

$SO^4H + 1,3HO$.

17h d'électrolyse.		$+1,1HO$
35	»	$+0,9HO$
48	» ...	$+0,5HO$

5. En même temps que la concentration s'accroît, le caractère même de la réaction se modifie. A l'acide persulfurique pur, seul formé tant que l'acide renferme plus de 4HO, succède un mélange ou plutôt une combinaison de cet acide avec l'eau oxygénée. L'ensemble de ces deux produits tend, en effet, vers une composition définie, $S^2O^7 + 2HO^2$, le liquide principal étant compris entre $SO^4H + 3HO$ et $SO^4H + 2HO$.

Mais, quand la concentration surpasse ce dernier terme, l'eau oxygénée tend à disparaître, et elle se réduit à des quantités qui décroissent avec la dose de l'eau excédant l'acide monohydraté.

Voilà ce qui se passe au pôle positif.

6. Quant au liquide qui entoure le pôle négatif, le rapport entre l'acide et l'eau se modifie en sens inverse; mais il ne s'y forme aucun nouvel acide de soufre. En d'autres termes, ce liquide n'acquiert aucune propriété réductrice spéciale, et l'acide qu'il renferme demeure entièrement précipitable par le carbonate de baryte, sans que l'on puisse y manifester soit un hyposulfate, soit un autre sel soluble.

7. Les procédés d'analyse que j'ai employés sont fondés sur les réactions de l'eau oxygénée et de l'acide persulfurique à l'égard de l'iodure de potassium et du permanganate de potasse. Le permanganate de potasse, d'une part, additionné d'acide sulfurique, est réduit par l'eau oxygénée à l'état de sulfate manganeux; les deux composés perdant une même dose d'oxygène. On peut reconnaître ainsi et titrer la moindre trace d'eau oxygénée. Ce procédé permet de doser l'oxygène actif de l'eau oxygénée à $\frac{1}{20}$ de milligramme près. Au contraire, l'acide persulfurique pur et récemment préparé est sans action sur le permanganate de potasse.

Quant à l'iodure de potassium étendu de potasse et additionné d'acide sulfurique, il laisse précipiter de l'iode lorsqu'on y ajoute soit de l'acide persulfurique préalable-

ment étendu d'eau, soit de l'eau oxygénée. Dans le premier cas (acide persulfurique), la précipitation de l'iode est immédiate et proportionnelle au poids de l'oxygène actif; on en titre la quantité au moyen de l'acide sulfureux.

Dans le second cas (eau oxygénée), la précipitation de l'iode s'opère peu à peu et d'une façon incomplète, même au bout d'une heure (*voir* les mesures calorimétriques, p. 196).

Mais, si l'on ajoute alors à la liqueur une solution titrée d'acide sulfureux, celui-ci est absorbé comme si la totalité de l'iode avait été mise en liberté tout d'abord et jusqu'à la même limite; il en est ainsi parce que la réaction de l'eau oxygénée met sans cesse à nu de nouvelles doses d'iode, au fur et à mesure que les précédentes ont été transformées par l'acide sulfureux. On peut donc doser par ce procédé l'oxygène actif de l'eau oxygénée. Je n'emploie pas l'amidon dans ces dosages, la teinte brune de l'iode étant suffisamment sensible, et l'amidon pouvant exercer des actions propres, qui compliquent l'analyse.

Si l'on opère sur un mélange d'eau oxygénée et d'acide persulfurique, on ajoute d'abord dans une portion du mélange de l'iodure de potassium et l'on opère un dosage par l'acide sulfureux; ce qui fournit la totalité de l'oxygène actif contenu dans les deux composés.

D'autre part, on dose dans une autre portion du mélange l'oxygène actif de l'eau oxygénée par le permanganate : la différence entre les deux dosages mesure l'oxygène actif de l'acide persulfurique.

On peut encore doser d'abord l'eau oxygénée par le permanganate, à la condition de s'arrêter très exactement à la limite de coloration permanente, c'est-à-dire à une liqueur qui ne contienne qu'une dose insensible de permanganate libre; puis on ajoute à cette liqueur même de l'iodure de potassium et on titre par l'acide sulfureux l'oxygène actif du permanganate. Ce procédé est plus sûr

que le précédent, au point de vue qualitatif; mais il est moins exact quantitativement, parce que l'excès de permanganate nécessaire pour teinter la liqueur est ici compté comme acide persulfurique. Ajoutons qu'une vérification préalable doit établir que l'eau distillée employée, mêlée avec la même proportion du mélange acide non électrolysé, est sans action sur le permanganate et sur l'iodure de potassium.

Le permanganate sera titré à l'avance avec l'acide oxalique et amené à une concentration telle, qu'une division équivale à $\frac{1}{20}$ de milligramme d'oxygène.

L'acide sulfureux sera titré d'autre part, au moment même des essais, au moyen d'une liqueur normale renfermant par litre $12^{gr},7$ d'iode pur dissous dans l'iodure de potassium. Comme contrôle, on peut d'ailleurs vérifier le titre même de la liqueur iodée au moyen d'une solution normale d'hyposulfite de soude. Mais celle-ci ne doit pas être appliquée au dosage direct de l'iode déplacé dans l'iodure de potassium par l'acide persulfurique ou par l'eau oxygénée : en effet, dans ce dernier cas, les liqueurs sont trop fortement acides pour être ramenées commodément à un degré de neutralité qui ne puisse détruire l'acide hyposulfureux. En outre, l'action toute spéciale de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium ne permettrait pas de doser avec sécurité l'iode ainsi mis en liberté au moyen de l'hyposulfite. L'acide sulfureux convient seul.

Ces principes d'analyse étant posés, voici comment on procède à l'examen des liquides d'électrolyse.

On prélève, avec des pipettes jaugées, 5^{cc} ou 10^{cc} de la liqueur; on les verse dans 200^{cc} d'eau environ, en agitant sans cesse, condition de mélange qui n'altère pas immédiatement le titre, ainsi qu'il a été vérifié par divers essais; puis on ajoute à la liqueur 1^{cc} à 2^{cc} d'une solution moyennement concentrée d'iodure de potassium, et on la titre

(sans amidon) au moyen d'une solution, titrée elle-même d'acide sulfureux.

Ce procédé s'applique également aux solutions d'acide persulfurique pur et aux solutions qui renferment en même temps aussi de l'eau oxygénée; mais, dans ce dernier cas, il convient de doser celle-ci par un essai distinct. Il est facile de le faire en opérant, d'autre part, sur 10^{cc} de la solution sulfurique, dilués comme plus haut dans 200^{cc} d'eau distillée (vérifiée privée de toute action réductrice); on y verse goutte à goutte une solution titrée de permanganate de potasse: la liqueur, qui reste parfois teintée un moment, ne tarde guère à se décolorer, du moins si elle renferme de l'eau oxygénée, et jusqu'à la limite où celle-ci est complètement détruite.

8. Donnons les nombres de nos expériences :

1° Soit d'abord la formation exclusive de l'acide persulfurique :

(1) $SO^4H + 10HO$ à l'origine.

La proportion de l'eau a été maintenue au-dessus de 6HO, en remplaçant tantôt par la liqueur originelle, tantôt par de l'eau pure, la liqueur enlevée dans les dosages ou chassée vers le pôle négatif. — 10^{cc} de liqueur renferment en oxygène actif (lequel est $\frac{1}{11}$ du poids de S^2O^7) :

		mgr		mgr
Après	18 heures....	23,2	On ajoute de l'eau : le titre baisse à........	100
»	42 heures....	51,5	L'action de la pile ayant été interrompue un jour, nouvelle baisse à................	64
»	4 jours.....	60		
»	5 jours.....	67		
»	6 jours.....	72		
»	7 jours.....	79		
»	8 jours.....	87	Courant rétabli { 12 jours	82
»	10 jours.....	112	Courant rétabli { 13 jours	98

La liqueur demeure constamment exempte d'eau oxygénée, *pendant l'électrolyse même*; elle doit être analysée de suite.

2° Soit maintenant la production de l'eau oxygénée par électrolyse :

(2) $SO^4H + 7HO$ initial (vase poreux de petites dimensions).

Après 24^h, $SO^4H + 4,7HO$: 51^{mgr} O actif (pas d'eau oxygénée).

Après 30^h, $SO^4H + 3HO$: 67^{mgr} O actif; 17 sous forme de HO^2 et 50 de S^2O^7.

(3) $SO^4H + 2,5HO$ initial.

Après 4^h : 34^{mgr} O actif, dont 8 sous forme de HO^2 et 26 de S^2O^7.

Après 16^h : 74^{mgr} O actif réparti également.

(4) $SO^4H + 1,3HO$ initial.

Après 4^h : 24^{mgr} O actif, dont 3 sous forme de HO^2, et 21 de S^2O^7.

3° Soit la tendance de l'eau oxygénée et de l'acide persulfurique vers un rapport limite, pour les concentrations comprises entre $SO^4H + 3HO$ et $SO^4H + 2HO$:

(5) $SO^4H + 3HO$ initial.

Après un certain temps : 86^{mgr} O actif, dont 29 sous forme de S^7O^7 et 57 de HO^2.

(6) $SO^4H + 2,5HO$ initial.

Après 21^h, $SO^4H + 2,2HO$: 86^{mgr} O actif; 28 à l'état de S^2O^7 et 58 de HO^2.

(7) $SO^4H + 3HO$ initial.

Après 3 jours, $SO^4H + 2,5HO$: 59^{mgr} O actif, dont 19 à l'état de S^2O^7 et 40 de HO^2.

Le rapport $S^2O^7 : 2HO^2$ est d'autant plus remarquable qu'il se maintient sensiblement pendant la décomposition spontanée des liqueurs. Par exemple, la liqueur (5), conservée pendant 9 jours, est tombée à 35^{mgr} d'oxygène actif, dont 11 à l'état de S^2O^7 et 24 à l'état de HO^2.

Après 27 jours, il n'y avait plus que 10^{mgr} d'oxygène actif, dont 3,5 à l'état de S^2O^7 et 6,5 à l'état de HO^2. La même liqueur ayant été portée à 50°, ce qui en a accéléré la décomposition, le rapport de ses deux composants, après refroidissement, a été trouvé le même.

On pourrait envisager le composé qui se forme ainsi comme un nouvel acide du soufre : $S^2O^9, 2HO$. Mais il faudrait alors admettre que, sous l'influence de la dilution, il se sépare immédiatement en acide persulfurique et eau oxygénée.

En effet, la liqueur ainsi diluée se comporte précisément comme un simple mélange d'acide persulfurique avec l'eau oxygénée. Elle réduit le permanganate; elle engendre de l'acide perchromique et du bioxyde de calcium, corps spécifiques; sa réaction sur l'iodure de potassium s'effectue avec les mêmes caractères chimiques et thermiques que celle de l'eau oxygénée pure, caractères tout spéciaux, comme on le dira plus loin; enfin, et ce composé est capital, la réduction totale des deux composés dégage la même quantité de chaleur.

4° Montrons encore que, pendant l'électrolyse d'un acide sulfurique initial plus concentré, l'eau oxygénée (ou le composé S^2O^9) tend à disparaître, l'acide persulfurique subsistant et se formant de préférence; sans que cependant sa proportion maximum revienne aux mêmes limites que dans les liqueurs plus étendues citées précédemment.

(8) Liqueur (6) renfermant aux débuts de la nouvelle expérience, c'est-à-dire :

Après 22^h d'électrolyse antérieure, $SO^4H + 2,2HO$: 86^{mgr} O actif, dont 28 à l'état de S^2O^7, 58 de HO^2.

On poursuit l'électrolyse et l'on obtient :

Après 40^h, $SO^4H + 2HO$: 81^{mgr} O actif, dont 62 à l'état de S^2O^7, 19 de HO^2.

Après 68h, $SO^4H + 1,3HO$: 62mgr O actif, dont 54 à l'état de S^2O^7, 8 de HO^2.

9. Ainsi la formation de l'eau oxygénée par électrolyse passe par un maximum, lequel semble répondre à une *combinaison définie d'acide persulfurique et d'eau oxygénée* $S^2O^7, 2HO^2$, analogue à la combinaison de bioxyde de baryum et d'eau oxygénée BaO^2, HO^2, découverte par M. Schöne; à moins que l'on préfère l'envisager dans les solutions concentrées comme un acide spécial $S^2O^9, 2HO$, plus oxygéné encore que l'acide persulfurique.

La formation d'une telle combinaison s'opère seulement, comme il a été dit, à partir d'une certaine concentration; ce qui est sans doute attribuable à cette circonstance que dans un système complexe le courant électrolytique passe de préférence par le corps le moins résistant. Or ce corps peut changer de nature dans un liquide acide, dont l'état d'hydratation se modifie peu à peu, par suite de l'endosmose électrique signalée plus haut.

Aux débuts, le courant passerait ainsi par l'acide sulfurique étendu, en formant de l'acide persulfurique; plus tard, l'acide sulfurique étant devenu moins hydraté et plus résistant, l'électrolyse se porterait sur l'acide persulfurique et formerait de l'eau oxygénée (ou le composé S^2O^9); mais je n'insiste pas sur une interprétation fondée sur des faits encore obscurs.

10. Au contraire, je vais citer les faits propres à expliquer la disparition finale de l'eau oxygénée dans les liquides électrolysés qui surpassent une certaine concentration. On en rend compte et l'on peut la reproduire indépendamment de toute influence électrique : je veux dire par la réaction directe de l'acide sulfurique concentré sur l'eau oxygénée.

En effet, j'ai pris 10cc d'une solution d'eau oxygénée très pure, renfermant 26mgr d'oxygène actif (5gr,5 de HO^2 au

litre); je les ai refroidis vers 0° et je les ai mélangés, non sans précaution, avec de l'acide sulfurique bouilli, refroidi lui-même à — 12° et plongé dans un appareil réfrigérant : la liqueur finale renfermait $SO^4H + HO$. Aussitôt après le mélange, la liqueur contenait encore 23^{mgr} d'oxygène actif, dont 3 seulement à l'état d'eau oxygénée et 20 à l'état d'acide persulfurique. Quelques heures après, la dose d'eau oxygénée n'avait pas augmenté.

Je suis arrivé au même résultat, en opérant au moyen du système qui renferme le composé $S^2O^7 + 2HO^2$ (ou $S^2O^9, 2HO$) formé par électrolyse : ce composé est également détruit et changé presque totalement en acide persulfurique, lorsqu'on le mélange avec un excès d'acide sulfurique monohydraté.

Réciproquement, un acide sulfurique moins concentré, mélangé avec l'eau oxygénée, ne forme pas d'acide persulfurique; pas plus que l'acide persulfurique en solution sulfurique concentrée ne régénère *immédiatement* d'eau oxygénée par une addition d'eau. Précisons : l'acide $SO^4H + 1,3HO$ étant mêlé avec un poids équivalent d'eau HO (laquelle renfermait d'ailleurs $5^{gr},5$ d'eau oxygénée au litre), il se forme un peu d'acide persulfurique. Avec $SO^4H + 3\frac{1}{2}HO$ et HO (renfermant la même dose de HO^2), il ne s'est pas produit d'acide persulfurique. Enfin, le composé $S^2O^7 + 2HO^2$ étant étendu avec beaucoup d'eau, ses deux composants subsistent quelque temps ; puis ils se détruisent lentement, chacun pour son propre compte. On voit par là que le composé $S^2O^7 + 2HO^2$ ou $S^2O^9, 2HO$ résulte réellement de l'action électrolytique.

Pour achever de définir ces phénomènes, examinons la stabilité propre de l'acide persulfurique.

11. *Stabilité.* — L'acide persulfurique, abandonné à lui-même, se détruit peu à peu et complètement.

Au bout de neuf jours, par exemple, une liqueur renfermant 98^{mgr} d'oxgène actif (c'est-à-dire $1^{gr},1$ d'acide

persulfurique S^2O^7) dans 10^{cc} n'en renfermait plus que 31^{mgr}.

Au bout de dix-sept jours, une solution renfermant 37^{mgr} était tombée à 5^{mgr}; au bout de 1 mois, une solution renfermant 91^{mgr} était réduite à 1^{mgr}, etc.

La décomposition des solutions concentrées d'acide persulfurique est plus rapide que celle des solutions aqueuses et étendues d'eau oxygénée et que celle de l'ozone gazeux.

Observons cependant que cette comparaison est imparfaite, les conditions dans lesquelles les trois substances ont été étudiées n'étant guère comparables. En effet, la vitesse de décomposition de l'acide persulfurique varie suivant l'agitation de la liqueur, son titre acide et la température.

1° En l'agitant vivement, on facilite le dégagement de l'oxygène simplement dissous, par suite de l'influence exercée par l'atmosphère gazeuse dans laquelle l'oxygène peut se dégager, et conformément aux expériences de M. Gernez sur les dissolutions gazeuses sursaturées. La présence de cet oxygène dissous semble d'ailleurs ralentir la décomposition propre de l'acide sulfurique. Au contraire, cette influence d'une agitation extérieure n'existe guère sur l'ozone pur contenu dans un flacon, comme je l'ai montré dans un autre Mémoire.

2° L'élévation de la température active la décomposition de l'acide persulfurique, aussi bien que celle de l'eau oxygénée et de l'ozone. Cependant son influence est loin d'être instantanée : des solutions persulfuriques renfermant $0^{gr},081$ et $0^{gr},098$ d'oxygène actif et répondant à $SO^4H + 6,5\,HO$ ont pu être portées à 50° pendant une minute, puis lentement refroidies, sans que leur titre ait changé.

Les mêmes solutions, étendues de 20^{vol} d'eau, n'ont pas changé de titre, même lorsqu'on a porté les liqueurs aqueuses à 50° pendant un moment.

3° La stabilité de l'acide persulfurique croît avec la di-

lution de l'acide total contenu dans la liqueur. L'acide total, étant $SO^4H + HO$ et renfermant 0gr,023 d'oxygène actif, n'en renfermait plus, au bout de neuf jours, que des traces presque inappréciables. L'acide total étant $SO^3 + 6HO$, son titre en oxygène actif a baissé pendant le même temps de 0gr,098 à 0gr,031.

Enfin une portion de ce dernier acide, ayant été étendue dès l'origine avec vingt fois son volume d'eau, opération qui n'en a pas changé le titre, puis conservée pendant neuf jours, a baissé seulement de 0gr,098 à 0gr,090.

Ces chiffres donnent une idée de la stabilité relative de l'acide persulfurique.

12. Pour compléter ce sujet, il me reste à parler d'observations plus délicates encore et relatives à la formation spontanée de l'eau oxygénée (ou plutôt du composé spécial déjà signalé) dans les solutions d'acide persulfurique, telles que $SO^4H + 6HO$, au sein desquelles l'électrolyse avait produit d'abord de l'acide persulfurique pur. Si on les conserve, au bout de huit à dix jours, on y trouve une dose sensible d'eau oxygénée, formée en même temps que le titre total en oxygène actif a baissé.

Par exemple, une liqueur contenant 82mgr d'oxygène actif, entièrement à l'état d'acide persulfurique, ne contenait plus, après quelques jours de conservation dans un flacon clos, que 70mgr d'oxygène actif, dont 9mgr à l'état de HO^2.

Une liqueur contenant 98mgr, après neuf jours, ne renfermait plus que 31mgr d'oxygène actif, dont 4mgr,5 à l'état de HO^2.

Une liqueur contenant 37mgr d'oxygène actif au début était réduite, après dix-sept jours, à 5mgr, dont 0mgr,5 sous forme de HO^2, etc.

Cette formation d'eau oxygénée ne paraît pas due à une réaction lente de l'eau contenue dans les liqueurs et à un équilibre résultant entre les deux composés suroxygénés, comme on aurait pu le penser d'abord. En effet, la liqueur

diluée avec 20 volumes d'eau, et qui s'est conservée presque sans variation pendant neuf jours (98^{mgr} réduits à 90^{mgr}), n'a donné lieu à aucune formation appréciable d'eau oxygénée.

La formation de l'eau oxygénée est donc simultanée avec la décomposition lente de l'acide persulfurique. Elle en est probablement corrélative, comme nous l'avons déjà admis plus haut pour rendre compte de sa formation par électrolyse.

CHALEUR DE FORMATION DE L'ACIDE PERSULFURIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

1. La connaissance de la chaleur de formation de l'acide persulfurique offre beaucoup d'intérêt. Voici des chiffres qui la précisent.

2. Je l'ai mesurée, en étendant les liqueurs obtenues par électrolyse avec 15^{vol} à 20^{vol} d'eau et en les traitant successivement par une solution étendue d'iodure de potassium et par l'acide sulfureux étendu.

Une expérience spéciale, faite dans les mêmes conditions, en mêlant l'iodure de potassium avec une solution sulfurique de même titre, complète ces données et permet d'évaluer le cycle total que voici :

$$S^2O^7 \text{ étendu} + SO^2 \text{ étendu} + 3HO = 3(SO^3, HO) \text{ étendu}.$$

J'ai trouvé

Première liq. renfermant	$100^{gr},9$ de S^2O^7 par litre ...	$+46^{Cal},0$
	et $+46^{gr},1$	
Deuxième liqueur »	$34^{gr},6$ de S^2O^7 (2 essais)...	$+46^{Cal},2$
Troisième liqueur »	$86^{gr},9$ de S^2O^7 (2 essais)...	$+45,7$

La réaction SO^2 étendu + O + HO = SO^3, HO étendu dégageant + 32,2, on en conclut que

$$S^2O^7 \text{ étendu} + 2HO = 2(SO^3HO) \text{ étendu} + O$$

dégage + 13,8; + 14,0; + 13,5 : en moyenne, + 13^{Cal}, 8. La formation de cet acide depuis l'oxygène et l'acide sulfurique, dans ces conditions,

$$2SO^3 \text{ étendu} + O = S^2O^7 \text{ étendu},$$

est donc endothermique et absorbe : — 13^{Cal}, 8.

Depuis les éléments

$$S^2 + O^7 + \text{eau} = S^2O^7 \text{ étendu}$$

on aurait + 126,6. On a encore

$$S^2O^4 \text{ dissous} + O^3 = S^2O^7 \text{ étendu} : +50{,}6.$$

La formation directe de l'acide persulfurique, au moyen de ses éléments libres, est donc possible, à la rigueur, bien que la tendance du système vers le maximum thermique, c'est-à-dire vers l'acide sulfurique ordinaire, n'en permette pas en général la réalisation. Cependant M. Schützenberger a observé récemment la formation de quelque dose d'acide persulfurique dans la combustion du soufre par l'oxygène sec : ce qui s'accorde avec les relations précédentes.

3. Les mêmes valeurs s'appliquent sensiblement à la formation de l'acide persulfurique par électrolyse : aux dépens de l'acide $SO^4H + 6,8HO$ par exemple. En effet, la dilution de cette dernière solution a dégagé, dans les mêmes conditions, la même quantité de chaleur sensiblement que la dilution d'une solution équivalente (1,527 au lieu de 1,593) : je veux dire une solution susceptible de régénérer les mêmes doses d'acide sulfurique et d'eau en perdant son excès d'oxygène, mais qui contenait actuellement $\frac{1}{6}$ d'acide persulfurique et $\frac{5}{6}$ d'acide sulfurique.

La chaleur produite par le dégagement de l'oxygène aux dépens de la même solution persulfurique, soit étendue, c'est-à-dire $+13,8$, soit concentrée, est donc à peine différente.

4. On conçoit par là la facilité avec laquelle ces solutions se décomposent spontanément et d'une manière illimitée. La décomposition est plus rapide en fait dans la solution concentrée que dans la solution étendue; sans doute à cause de la tendance de l'acide sulfurique à former des hydrates plus avancés dans la première liqueur.

Au contraire, l'acide persulfurique anhydre, qui n'est pas soumis à une telle influence de l'eau, est plus stable : j'en ai conservé des échantillons à peu près intacts depuis près de deux ans. Il suffirait que sa chaleur d'hydratation fût inférieure à 2,5 pour qu'il pût être formé depuis l'acide sulfurique anhydre avec dégagement de chaleur.

5. La chaleur dégagée lorsque l'acide sulfurique monohydraté enlève l'eau à l'eau oxygénée pour devenir acide bihydraté $(+3,1)$ surpasse un peu la chaleur absorbée dans la transformation de l'eau oxygénée en acide persulfurique $(-3,0)$: ce qui rend compte de cette réaction.

6. Les données thermiques expliquent plus facilement encore la formation spontanée de l'eau oxygénée pendant la conservation de certaines dissolutions d'acide persulfurique; car cette formation dégage $+3^{\text{Cal}},0$ dans ces conditions. Elle exige d'ailleurs un certain travail préliminaire, puisqu'elle ne s'accomplit qu'à la condition d'une décomposition simultanée de l'acide persulfurique, avec production d'oxygène. Enfin elle est limitée, en raison de l'état de dissociation des hydrates sulfuriques et persulfuriques, spécialement du bihydrate sulfurique; dissociation qui tend à déterminer une réaction inverse.

Entre ces deux limites, il peut se produire, comme je l'ai dit, une combinaison spéciale d'eau oxygénée et d'acide persulfurique : $S^2O^7, 2HO^2$ (ou $S^2O^9, 2HO$). J'en ai me-

suré la chaleur de formation par les mêmes procédés, mais après les avoir vérifiés sur l'eau oyygénée.

7. *Action de l'iodure de potassium sur l'eau oxygénée.* — Entre l'eau oxygénée absolument pure et l'iodure de potassium rigoureusement neutre, il ne s'exerce guère d'action, et l'on peut mettre en doute si la très légère coloratión qui se produit peu à peu ne serait pas attribuable au concours de l'acide carbonique de l'air, ou à celui des matériaux des vases de verre. Quoi qu'il en soit, la réaction s'effectue bien plus nettement avec le concours des acides : condition dans laquelle on est autorisé à l'attribuer à l'oxydation de l'acide iodhydrique mis en liberté par ceux-ci. Même alors, la réaction thermique offre des circonstances singulières. Donnons-en d'abord le résultat total.

Une expérience thermique faite avec l'eau oxygénée pure, mise d'abord en présence de l'iodure de potassium étendu et additionné d'acide sulfurique dilué en excès, puis en présence de l'acide sulfureux dissous, a fourni : $+43^{Cal},0$.

En en retranchant $+32,2$ comme plus haut, on a $+10,8$ pour la chaleur de décomposition de l'eau oxygénée en oxygène et eau libres. C'est le même nombre que j'ai obtenu par une tout autre voie [1]; mais sa mesure a offert ici des difficultés spéciales. En effet, la réaction de l'iodure de potassium, très fortement acide sur l'eau oxygénée, offre cette particularité remarquable d'être successive et de donner lieu à des produits intermédiaires.

Au bout d'une demi-heure, par exemple, elle était loin d'être terminée, bien que devenue excessivement lente. La réaction ultérieure et brusque de l'acide sulfureux a dégagé $+19,1$, au lieu de $+10,9$; elle a donc porté sur un autre corps que l'iode. La somme des deux effets a ré-

---

[1] Ce Recueil, 5e série, t. IV, p. 530, et t. VI, p. 212.

pondu cependant à un cycle complet, comme je m'en suis assuré par l'analyse des produits.

Ce mode d'action de l'eau oxygénée contraste avec celui de l'acide persulfurique pur sur l'iodure de potassium; réaction instantanée, comme le montre la marche du thermomètre, et totale, comme le prouve la chaleur dégagée ensuite par l'acide sulfureux.

8. Venons maintenant au *composé d'acide persulfurique et d'eau oxygénée* (ou à l'acide nouveau $S^2O^9, 2HO$) formé par électrolyse. La combinaison $S^2O^7 + 2HO^2$ (ou $S^2O^9, 2HO$), après avoir été étendue avec vingt fois son poids d'eau, a manifesté les caractères thermiques de ces deux composants, envisagés comme distincts : une première réaction brusque sur l'iodure de potassium étant suivie d'une réaction beaucoup plus lente; mais l'acide sulfureux permet de compléter le cycle. J'ai obtenu

Première action (KI acide étendu).	$+30,4$	Somme : $+44,4$
Deuxième action (SO^2 dissous)....	$+14,0$	

En retranchant la chaleur d'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène libre, $+32,2$, on obtient : $+12,2$. Ce chiffre doit répondre pour un tiers à S^2O^7, soit $+4,6$, et pour les deux tiers à HO^2, soit $+7,2$. La somme $+11,8$ est aussi voisine de 12,2 qu'on peut l'espérer dans un calcul si compliqué, où intervient d'ailleurs une réaction lente.

Ce résultat indique que la combinaison d'acide persulfurique et d'eau oxygénée, une fois amenée à l'état de dissolution étendue, se comporte comme si elle était séparée par l'action de l'eau en ses deux composants.

9. En résumé, les formations de l'eau oxygénée, de l'acide persulfurique et de l'ozone sont endothermiques et forment une échelle graduée :

	Cal
Ozone : $O^2 + O = (Oz)$, absorbe..................	$-14,8$
Acide persulfurique : S^2O^6 ét. $+ O = (S^2O^7)$ ét., absorbe	$-13,8$
Eau oxygénée : $HO + O = (HO^2)$, absorbe.........	$-10,8$

Ces corps sont d'ailleurs transformables les uns dans les autres. Tous trois renferment de l'oxygène actif, c'est-à-dire prêt à se porter sur les corps oxydables avec plus de facilité que l'oxygène ordinaire, parce qu'ils contiennent un excès d'énergie, traduit par les excédents thermiques signalés ici. Enfin, l'origine même de ces excédents thermiques est tirée d'un même procédé; car ils sont pareillement emmagasinés dans les corps qui les renferment sous l'influence des énergies électriques.

SUR LES OXYDES MÉTALLIQUES DE LA FAMILLE DU FER;

PAR M. MOISSAN.

On sait, depuis longtemps, que les propriétés physiques et chimiques de certains oxydes se modifient par une simple élévation de température. Dans une de ses brillantes Leçons sur la Philosophie chimique, M. Dumas, réunissant tous les faits similaires, rappelait ce phénomène en disant : « Lorsque l'on chauffe à un certain degré l'acide antimonieux, le peroxyde de fer, l'oxyde de chrome et plusieurs autres, ils se contractent, prennent souvent une couleur plus foncée et acquièrent la propriété d'être bien plus difficilement attaquables par les acides. En même temps leur température s'élève tout à coup et ils deviennent incandescents ([1]). »

Ces oxydes, différents de propriétés, bien que de composition constante, auxquels Berzélius a donné le nom de *modifications allotropiques,* ne sont pas les seuls corps pouvant présenter une semblable particularité. Les travaux de Charles Sainte-Claire Deville, de M. Dumas,

([1]) *Leçons sur la Philosophie chimique*, professées au Collège de France par M. DUMAS, p. 328.

de M. Berthelot, de Mitcherlich sur le soufre, ceux de Kopp, Schrœtter, MM. Troost et Hautefeuille, Lemoine sur le phosphore, ceux de MM. Henri Sainte-Claire Deville et Wœhler sur le bore et le silicium, ceux de M. Schützenberger sur le cuivre, ont démontré que ces modifications allotropiques pouvaient être fournies par des corps simples de nature bien différente.

Ces changements dans les propriétés générales sont dus à des causes diverses, mais, ainsi que l'a fait remarquer M. Schützenberger, le poids de la substance qui se modifie ne varie pas et la transformation est accompagnée d'une production ou d'une destruction de chaleur.

Les modifications allotropiques des oxydes ont été étudiées déjà par un assez grand nombre de chimistes. Berzélius, Regnault, Malaguti, MM. Chevreul, Fremy, Ditte ont publié d'importants Mémoires sur cette question, qui, cependant, est loin d'être épuisée. Guidé par ces recherches antérieures, j'ai repris l'étude particulière des modifications allotropiques des oxydes de la famille du fer.

En 1825, Magnus, dans un Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique* (1), a démontré l'existence du fer, du cobalt et du nickel pyrophoriques.

Vers 1850, Malaguti établit l'existence d'un sesquioxyde de fer magnétique (2) et Regnault démontre que la chaleur spécifique du sesquioxyde de fer change avec la température à laquelle il a été porté.

M. Debray, en 1857, a obtenu le protoxyde de fer en utilisant l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes (3).

---

(1) *Annalen der Chemie und Physik von Poggendorff*, t. III, p. 31, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXX, p. 103.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 350.

(3) *Ibid.*, t. XLV, p. 1018.

Dans une série de Mémoires publiés en 1870, M. H. Sainte-Claire Deville (¹) fixe les lois de l'action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer.

Enfin, tout récemment, en 1875, MM. Troost et Hautefeuille démontrent que le fer réduit par l'hydrogène peut décomposer l'eau à 100° et qu'il ne doit point sa propriété pyrophorique à de l'hydrogène condensé (²).

OXYDES DE FER.

Lorsque l'on réduit par de l'hydrogène pur et sec du sesquioxyde de fer anhydre chauffé modérément, on remarque tout d'abord un abondant dégagement de vapeur d'eau. Ce dégagement ne tarde pas à s'arrêter. La poudre, d'un rouge ocreux, est devenue d'un noir d'ivoire. Elle n'est point pyrophorique. Si l'on élève alors la température, une nouvelle quantité de vapeur d'eau se forme et la poudre, moins légère, devient d'un noir plus mat : elle est pyrophorique. Enfin, si l'on chauffe davantage, l'oxyde que l'on réduit change encore d'aspect; il devient d'un gris d'ardoise, s'agglutine, n'est plus pyrophorique, et l'on recueille une nouvelle quantité d'eau.

Il semble donc que, pour une suite d'élévations de température, on obtient une série de produits différents. Ces dégagements successifs de vapeur d'eau m'avaient amené à penser que le sesquioxyde de fer n'était pas immédiatement réduit par l'hydrogène et que l'on préparait des composés oxygénés intermédiaires pour passer du sesquioxyde au fer métallique.

De plus, ce qui m'avait surtout frappé dans cette expé-

(¹) H. Sainte-Claire Deville, *Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1103 et 1201).

(²) Troost et Hautefeuille, *Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux et sur la décomposition de l'eau par le fer* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 788.

rience, c'est que le produit pyrophorique que l'on obtient à une température modérée continue à dégager de la vapeur d'eau lorsqu'il est placé au rouge sombre dans un courant d'hydrogène. Par conséquent cette poudre noire, qui devient si rapidement incandescente au contact de l'oxygène, n'est pas du fer métallique, mais bien une combinaison d'oxygène et de ce métal.

C'est pour élucider cette question que j'ai entrepris les quelques expériences qui suivent.

LA POUDRE PYROPHORIQUE OBTENUE EN RÉDUISANT DU SESQUIOXYDE DE FER AU ROUGE SOMBRE N'EST PAS DU FER.

Magnus, qui a étudié le premier la question, donne pour préparer le fer pyrophorique le procédé suivant : « Lorsque l'on chauffe de l'oxalate de fer dans un vase à col étroit jusqu'à la décomposition de l'acide oxalique, on obtient du fer métallique dans un état extrêmement divisé, qui s'enflamme spontanément dans l'air atmosphérique (1). »

Pour répéter cette expérience, j'ai pris un petit tube à essai, j'ai adapté à la partie supérieure un bouchon traversé par un tube se rendant dans un verre rempli d'acide sulfurique, de façon à être témoin du dégagement de gaz et à arrêter l'action de la chaleur aussitôt que le dégagement cesserait. J'ai chauffé vers 500°, dans ce petit appareil, du protoxalate de fer, et j'ai obtenu ainsi une poudre très pyrophorique, qui, projetée dans l'air, donnait une gerbe de brillantes étincelles. J'obtenais donc bien ainsi le pyrophore de Magnus. Je dois même faire remarquer, et j'insisterai sur ce fait un peu plus loin, qu'il suffisait de déboucher le tube à essai pour que la poudre prît

---

(1) *Sur la faculté de quelques poudres métalliques de s'enflammer spontanément dans l'air atmosphérique à la température ordinaire*, par M. Gustave Magnus (*voir* ci-dessus).

feu avant même que l'on ait eu le temps de la projeter dans l'air.

Une poudre pyrophorique obtenue dans ces conditions est-elle mise au contact d'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, on devrait, d'après la théorie de Magnus, recueillir de l'hydrogène. Il n'en est rien cependant.

L'expérience se fait très facilement. On commence, lorsque le pyrophore se refroidit, par faire traverser l'appareil par un courant d'acide carbonique. On retourne ensuite le tube à essai et on le débouche dans un verre conique contenant de l'eau. La poudre tombe de suite au fond du verre, et l'on place par-dessus une éprouvette remplie d'eau. Si l'on fait alors couler le long des parois du verre quelques gouttes d'acide sulfurique, ce liquide, en vertu de sa densité, arrive rapidement au fond du vase et dissout la poudre noire qui s'y trouve. Le gaz qui se dégage, recueilli dans l'éprouvette, est ensuite porté sur la cuve à eau, où il est mesuré et analysé.

Dans une de mes expériences, $0^{gr},589$ de ce pyrophore m'ont donné, au contact d'acide sulfurique étendu, un demi-centimètre cube d'un gaz combustible formé d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

J'ai répété l'expérience plusieurs fois : je n'ai jamais obtenu d'hydrogène.

Mais, ici, j'avais à réduire une matière complexe. Le protoxalate de fer retient un certain nombre d'équivalents d'eau. On pouvait objecter que le carbone de l'acide oxalique n'était pas complètement transformé en oxyde de carbone et que c'était à ce charbon existant à l'état de poudre impalpable qu'était due la qualité pyrophorique du produit obtenu.

Pour aller au-devant de ces objections, j'ai réduit du sesquioxyde de fer anhydre par de l'hydrogène sec, de façon à obtenir une poudre bien pyrophorique. J'ai pesé mon

pyrophore; son poids était de 1gr,625. Je l'ai laissé tomber au fond d un verre rempli d'eau; j'ai ajouté de l'acide sulfurique et j'ai recueilli 45cc,3 d'hydrogène.

Or, 1gr,625 de fer me donnerait 658cc d'hydrogène. La différence entre la quantité d'hydrogène mesurée, 45cc,3, et la quantité indiquée par la théorie, 658cc, est telle, que nous sommes forcés d'admettre que la poudre pyrophorique obtenue dans ces conditions n'est point du fer métallique.

La petite quantité de gaz recueillie dans cette expérience provient surtout d'hydrogène condensé dans le pyrophore, ainsi que je le montrerai plus loin. Il peut se faire, du reste, que quelques parcelles de sesquioxyde aient été complètement réduites, et nous verrons que, lorsque cette expérience n'est pas bien conduite, il arrive fréquemment qu'en même temps que le pyrophore se produit il se forme du fer métallique.

Comme cette expérience pouvait encore laisser des doutes dans l'esprit, j'ai pensé qu'il fallait obtenir une poudre spontanément inflammable au contact de l'air, en partant d'un composé oxygéné du fer, sans employer l'hydrogène dans la réduction.

J'avais remarqué que, lorsqu'on réduisait au rouge sombre du sesquioxyde de fer anhydre par un courant d'oxyde de carbone sec, bien exempt d'acide carbonique, on obtenait, en ne prolongeant pas trop l'expérience, une poudre parfaitement pyrophorique.

J'ai mis cette poudre en contact d'eau acidulée, et je n'ai pas recueilli trace d'hydrogène.

Ainsi, non seulement la poudre obtenue dans ces conditions, qui devient incandescente au contact de l'air et que l'on appelle improprement *fer pyrophorique,* n'est pas du fer, mais elle n'est pas non plus une combinaison d'hydrogène et de fer, puisqu'on peut l'obtenir par la réduction du sesquioxyde de fer anhydre par l'oxyde de carbone parfaitement desséché.

Ayant exécuté ces expériences, je pensai qu'il y avait lieu de reprendre l'étude du fer pyrophorique et de voir de quelle façon se réduit le sesquioxyde de fer lorsque l'on fait varier la nature du corps réducteur et la température.

J'ai pris comme réducteurs l'hydrogène et l'oxyde de carbone, et j'ai fait varier la température de 300° à 1000°.

DANS LA RÉDUCTION DU SESQUIOXYDE DE FER PAR L'HYDROGÈNE OU L'OXYDE DE CARBONE, ON PASSE PAR LES ÉTATS INTERMÉDIAIRES D'OXYDATION AVANT D'OBTENIR LE MÉTAL.

Le sesquioxyde de fer dont je me suis servi était produit par la calcination au rouge sombre du protoxalate de fer. On sait qu'on obtient ainsi une poudre d'une grande ténuité et qui se transforme facilement sous l'action des réducteurs.

L'hydrogène se purifiait et se desséchait en passant sur du cuivre chauffé au rouge, sur de la potasse caustique et sur de la ponce imbibée d'acide sulfurique (1).

Disposition des expériences. — L'oxyde à réduire était placé au fond d'un tube en U et en assez petite quantité pour que l'hydrogène pût passer librement entre sa surface et la paroi du tube. On disposait ce petit appareil au milieu d'un creuset de porcelaine pouvant contenir différents corps portés à leur point de fusion ou à leur point d'ébullition. Pour les températures inférieures à 350°, j'employais, ainsi que l'a conseillé M. Étard, un mé-

(1) Il faut avoir grand soin, lorsqu'on emploie des éprouvettes à dessécher contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique, que cet acide ne touche pas le liège des bouchons, sans quoi il ne tarde pas à se produire une matière noire, riche en carbone, qui, même à froid, réduit l'acide sulfurique et donne de l'acide sulfureux. Le même inconvénient se produit à la longue avec les bouchons de caoutchouc. Vers la fin de mes recherches, j'ai supprimé l'emploi de l'acide sulfurique, et je desséchais l'hydrogène sur de la potasse finement concassée.

lange à proportions équivalentes de nitrate de soude et de nitrate de potasse. Ces deux sels fondus donnent un liquide très clair, n'exhalant pas de mauvaise odeur, beaucoup plus propre et plus facile à manier qu'un bain d'huile. Je me servais aussi, pour les températures fixes de 350° et de 440°, de bouteilles de fer, renfermant soit du soufre, soit du mercure porté à l'ébullition, appareils imaginés par MM. Sainte-Claire Deville et Troost dans leurs recherches classiques sur la densité des vapeurs (1). Enfin j'ai employé aussi, pour avoir des températures variées, des bains de métaux en fusion, étain, bismuth, plomb, zinc. Il était facile de régler la flamme de façon à avoir une température à peu près constante, et l'on avait toujours la ressource, lorsque l'on craignait une élévation de température, d'ajouter de petits fragments de métal solide qui maintenaient le bain à la température de fusion du métal employé.

Lorsque l'on croyait la réduction terminée, on retirait le tube en U du creuset et on le laissait refroidir en maintenant le courant d'hydrogène qui le traversait. On bouchait ensuite le tube abducteur de chaque branche au moyen d'un tube de caoutchouc dont une extrémité était fermée par un petit cylindre de verre, et l'on portait le tout sur la balance. On en prenait le poids. On recueillait la poudre avec soin, puis on remplissait le tube d'hydrogène sec et on le pesait de nouveau.

La différence des deux pesées donnait le poids de la poudre recueillie.

Cette poudre, placée dans une capsule de platine, était additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique; on évaporait lentement l'acide, puis on calcinait, et de la quan-

---

(1) *Mémoire sur les densités de vapeur à des températures très élevées*, par MM. H. Sainte-Claire Deville et L. Troost (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII).

tité de sesquioxyde de fer formé on pouvait, connaissant le poids de la poudre employée, déduire sa composition.

Chaque fois que les expériences l'ont permis, j'ai employé cette méthode. Je la crois préférable à celle que suivait Magnus, et qui consiste à peser l'ampoule contenant le sesquioxyde de fer avant et après la réduction. J'ai toujours remarqué que, même dans un courant lent d'hydrogène, il y avait de petites parcelles de sesquioxyde entraînées par le courant de gaz et surtout par la vapeur d'eau.

Du reste, je démontrerai plus loin que, pour obtenir une poudre bien pyrophorique, on doit avoir un courant de gaz assez rapide pour entraîner la vapeur d'eau au fur et à mesure de sa formation.

Une fois mon appareil monté et bien rempli d'hydrogène pur, j'ai placé le tube en U renfermant le sesquioxyde de fer dans un bain d'étain fondant (228°). Une demi-heure plus tard, le sesquioxyde n'avait pas changé d'aspect, la réduction n'était point commencée.

Je l'ai porté alors dans un bain de bismuth maintenu à son point de fusion (264°) : il n'y a pas eu réduction.

Je l'ai placé enfin dans un bain de plomb fondant (330°), et la réduction n'a commencé qu'un peu au-dessus de cette température. Si j'avais soin de maintenir dans le bain des morceaux de métal solide et d'agiter sans cesse, la réduction ne se produisait pas; mais, quand tout le métal était fondu, je voyais la poudre devenir noire et de la vapeur d'eau se dégager en abondance.

Oxyde magnétique. — J'ai maintenu le plomb à une température voisine de 350° au maximum, pendant une demi-heure environ ; j'ai laissé refroidir dans le courant d'hydrogène sec, et j'ai fait l'analyse ainsi qu'il a été di plus haut.

Deux expériences m'ont donné les chiffres suivants :

Fer	72,92	72,19
Oxygène	27,08	27,81

A la température d'ébullition du mercure (350°), j'ai obtenu une poudre noire, magnétique comme les précédentes, ayant pour composition :

Fer	72,56
Oxygène	27,44

J'ai réduit de l'hydrate de sesquioxyde de fer dans un courant d'hydrogène à 440° (ébullition du soufre), du sesquioxyde anhydre à la température de fusion du zinc, et j'ai obtenu des poudres renfermant :

Fer	73	72,88	72
Oxygène	27	27,12	28

La composition de l'oxyde de fer magnétique étant : fer 72,41 et oxygène 27,59, on reconnaît que, si l'on réduit du sesquioxyde de fer anhydre ou hydraté par un courant d'hydrogène, à des températures comprises entre 350° et 400°, le premier oxyde obtenu a la composition de l'oxyde magnétique.

J'ai étudié ensuite la réduction par l'oxyde de carbone aux mêmes températures, et ici ma tâche a été bien simplifiée, grâce à l'important travail de M. Gruner [1], publié en 1872.

Je produisais l'oxyde de carbone au moyen de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique, et j'ai rencontré, pour obtenir un dégagement d'oxyde de carbone privé d'acide carbonique, les difficultés sur lesquelles M. Gruner a si bien insisté dans son Mémoire.

---

[1] *Sur le dédoublement de l'oxyde de carbone sous l'action combinée du fer métallique et des oxydes de ce métal*, par M. GRUNER (*Annales de Chimie et de Physique*, 1872, 4e série, t. XXVI, p. 8).

Le mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique barbotait d'abord dans un flacon rempli d'hydrate de baryte délayé dans l'eau; il traversait ensuite une solution concentrée de potasse, une éprouvette remplie de fragments de potasse humide, un flacon contenant du pyrogallate de potasse, un flacon à acide sulfurique, enfin un long tube en porcelaine rempli de braises incandescentes et une éprouvette à dessécher pleine de potasse concassée en petits morceaux. Le pyrogallate de potasse servait à absorber l'oxygène de l'air primitivement contenu dans l'appareil.

Ce n'était guère que deux heures après la mise en marche de l'expérience que j'obtenais de l'oxyde de carbone pur et sec.

Si l'on réduit alors dans ce courant d'oxyde de carbone du sesquioxyde de fer, à la température de fusion du zinc (420°), on obtient une poudre dont la composition est la suivante :

Fer....................	72,28	73
Oxygène................	27,72	27

Il se forme donc encore de l'oxyde magnétique

$$3Fe^2O^3 + CO = 2Fe^3O^4 + CO^2.$$

Si l'oxyde de carbone contient de petites quantités d'acide carbonique, et que l'expérience dure assez longtemps, l'oxyde se réduit bien; mais il se forme en même temps une sorte de carbone ferrugineux, selon l'expression de M. Gruner, qui a traité cette question dans le savant travail cité plus haut. J'ai toujours cherché à éviter la formation de ce carbone ferrugineux en n'employant que de l'oxyde de carbone pur et sec.

Jusqu'ici, je ne me suis appuyé que sur l'analyse seule pour établir la composition de cet oxyde magnétique. Il faut se défier de cette méthode, et les résultats de l'analyse

doivent toujours être rigoureusement contrôlés par les propriétés chimiques. Qui nous assure, en effet, que l'on n'obtient pas après un temps donné, même en faisant varier les réducteurs, un mélange à proportions déterminées de fer et de sesquioxyde, mélange formé de telle sorte que sa composition centésimale corresponde à la formule Fe^3O^4.

Il fallait donc démontrer tout d'abord que le produit obtenu ne renfermait point de fer métallique. Pour cela j'ai fait les expériences suivantes :

1° 2gr de cette poudre, laissés en contact d'acide acétique à 8° ou d'acide azotique très dilué, pendant vingt-quatre heures, ne donnent, par le ferricyanure de potassium, qu'une très légère teinte bleue. Dans les mêmes conditions, 0,01 de fer donne un abondant précipité bleu.

2° Cet oxyde, lorsqu'il a été bien préparé, ne décolore même pas l'eau iodée. Si l'on agite de l'eau iodée avec un mélange d'un oxyde de fer et de 0,01 de fer réduit (le tout porphyrisé ensemble) l'eau iodée est immédiatement décolorée.

On obtient donc, par réduction du composé Fe^2O^3 par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, un oxyde déterminé et non pas un mélange de fer et de sesquioxyde non décomposé. Le premier oxyde obtenu est l'oxyde magnétique Fe^3O^4.

Protoxyde de fer. — Si l'on continue à chauffer, dans un courant d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, l'oxyde magnétique obtenu dans les expériences précédentes, on voit vers 500° [1] la vapeur d'eau se dégager de nouveau, et, si l'on arrête l'expérience dix à quinze minutes plus tard, on obtient une poudre qui parfois est pyrophorique, et cette poudre est d'autant plus pyrophorique que sa composition se rapproche davantage de la formule du protoxyde

---

[1] Pour obtenir une température voisine de 500°, je maintenais un bain de zinc un peu au-dessus de son point de fusion

de fer. Cela résulte d'une quinzaine d'analyses faites comme il a été dit plus haut.

J'ai réduit au rouge sombre du sesquioxyde de fer dans un courant d'oxyde de carbone pur et sec : j'ai obtenu, lorsqu'elle était refroidie, une poudre très pyrophorique. J'ai pesé l'ampoule contenant le pyrophore, pleine d'oxyde de carbone; j'ai mouillé le pyrophore, puis je l'ai fait tomber au moyen d'une pissette à jet dans une capsule de platine contenant quelques gouttes d'acide nitrique. J'ai évaporé à sec, j'ai calciné et j'ai pesé.

J'ai pris ensuite le poids de l'ampoule sèche et pleine d'oxyde de carbone.

J'ai pu ainsi déterminer la composition du pyrophore, et j'ai trouvé les chiffres suivants pour deux expériences :

Fer...............	77,30	77,21
Oxygène...........	22,70	22,79

La composition théorique du protoxyde de fer étant 77,78 de fer et 22,22 d'oxygène, on peut considérer la poudre pyrophorique obtenue comme étant du protoxyde de fer.

Je ferai remarquer que ce nouveau moyen de préparer le protoxyde de fer pyrophorique est préférable à celui qui consiste à réduire le sesquioxyde de fer par l'hydrogène, parce qu'on obtient une réduction bien plus uniforme et bien plus constante. On produit ainsi, lorsque l'expérience est bien faite, un pyrophore qui ne contient ni fer métallique ni oxyde magnétique, ce à quoi l'on n'arrive que très difficilement par la réduction par l'hydrogène. Toute la difficulté consiste à préparer de l'oxyde de carbone pur et sec, car, en présence de l'acide carbonique, on n'obtient plus vers 600° le protoxyde de fer pyrophorique.

On peut encore obtenir ce corps en réduisant l'oxalate de fer par la chaleur, et j'ai démontré, dans un précédent paragraphe, que ce pyrophore ne dégageait pas d'hydrogène

au contact des acides. J'ai donc pensé que, ne contenant pas de fer métallique, l'analyse de ce produit pourrait être utile pour établir la composition de l'oxyde de fer pyrophorique.

Je me suis assuré d'abord que, par la réduction de l'oxalate de fer par la chaleur, il ne restait pas, dans le pyrophore, de charbon pulvérulent. Pour cela, une fois le pyrophore obtenu, je le dissolvais dans l'acide chlorhydrique et je recueillais le charbon sur un double filtre taré. Dans deux analyses faites sur 2^{gr}, j'ai trouvé une fois 0,003, une autre fois 0,006 de carbone. Ces quantités me semblent trop petites pour avoir quelque influence sur l'inflammabilité de la matière.

J'ai chauffé alors lentement de l'oxalate de fer au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de dégagement d'oxyde de carbone. J'ai laissé refroidir dans un courant d'oxyde de carbone sec. J'ai pesé dans le tube même où la réaction s'était faite, puis j'ai ajouté quelques gouttes d'acide nitrique pur, et il s'est produit une vive incandescence. J'ai fait bouillir avec l'acide nitrique, j'ai évaporé à sec, calciné et pesé.

Connaissant le poids du tube rempli d'oxyde de carbone, il était facile d'établir la composition du pyrophore obtenu.

Il contenait :

Fer...........................	77,70
Oxygène.......................	22,30

C'était encore du protoxyde de fer.

Si l'on réduit le sesquioxyde de fer par l'hydrogène, on n'obtient plus une concordance aussi grande entre la composition du pyrophore et celle du protoxyde de fer.

Des expériences faites au rouge sombre m'ont donné les chiffres suivants :

Fer..........	79,28	77,85	76,22
Oxygène......	20,72	22,15	23,78

Enfin, j'ai réduit par l'hydrogène un mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine obtenu en précipitant par l'ammoniaque du sulfate de sesquioxyde de fer contenant du sulfate d'alumine.

J'avais fait précédemment l'analyse du mélange par deux procédés différents. J'avais employé la méthode de Margueritte en ayant soin d'essayer tous mes réactifs au préalable, et l'élégant procédé de M. Sainte-Claire Deville, qui consiste à transformer le fer en protochlorure volatil et à peser l'alumine restant dans la nacelle.

Une fois certain de la composition de mon mélange, j'en réduisais une quantité quelconque par l'hydrogène sec. Je m'assurais que la poudre obtenue était bien pyrophorique à froid; puis, fermant mon tube, je le pesais plein d'hydrogène. On versait ensuite la poudre dans une capsule de platine tarée; elle absorbait l'oxygène atmosphérique, et l'on calcinait.

Connaissant le poids du tube rempli d'hydrogène dans lequel s'était faite la réaction, il était facile d'en déduire le poids du pyrophore.

Je ramenais ainsi le mélange à la fin de l'expérience à ce qu'il était au commencement.

Dans l'expérience faite sur le mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine, j'avais obtenu 0,842 de pyrophore, qui pesaient après calcination 0,893.

Le mélange employé contenant 39 d'alumine et 61 de sesquioxyde de fer pour 100, 0,893 contiennent 0,3483 d'alumine et 0,5447 de sesquioxyde de fer.

Or, 0,5447 de sesquioxyde de fer nous donnent 0,38129 de fer. Donc l'alumine étant considérée comme une matière inerte, 0,842 — 0,3475, c'est-à-dire 0,4945 de pyrophore, contiennent 0,38129 de fer, ce qui nous donne pour sa composition :

Fer.....................	77,23
Oxygène................	22,77

Les chiffres obtenus par ce nouveau procédé se rapprochent donc aussi beaucoup de ceux que la théorie indique pour la composition du protoxyde de fer.

Si la poudre pyrophorique obtenue par la réduction du sesquioxyde de fer dans certaines conditions n'est que du protoxyde de fer, il semblerait que, en chauffant à l'abri de l'air du carbonate de protoxyde de fer, on puisse, chassant l'acide carbonique par la chaleur, obtenir du protoxyde de fer à basse température (600°), c'est-à-dire une poudre pyrophorique.

Pour essayer de réaliser cette expérience, je préparai du carbonate de protoxyde de fer et j'en calcinai quelques grammes dans un tube à essai. J'obtins ainsi une poudre qui, refroidie, était partiellement pyrophorique.

Un cinquième au plus prenait feu au contact de l'air et la partie pyrophorique se trouvait surtout au fond du tube. Je pensai d'abord que la décomposition était mal conduite et je disposai mon expérience d'une autre façon.

Je plaçai dans un tube en porcelaine du carbonate de protoxyde de fer et je le chauffai dans un courant d'azote pur et sec. J'obtins une poudre non pyrophorique qui avait pour composition :

Fer......................	72,28
Oxygène..................	27,72

On obtenait ainsi de l'oxyde de fer magnétique. Mais dans cette réaction l'acide carbonique produit réagissait peut-être sur le protoxyde restant dans le tube. Pour m'en assurer, j'ai préparé dans une ampoule de verre du protoxyde de fer parfaitement pyrophorique à froid, j'ai fait traverser l'ampoule par un courant d'acide carbonique sec et bien privé d'air, je me suis assuré que le protoxyde de fer était toujours pyrophorique, et j'ai chauffé l'ampoule.

Dans ces conditions, si l'on recueille le gaz dégagé, on voit que 100^{cc} renferment environ 25^{cc} de gaz oxyde de

carbone, brûlant avec une flamme bleue et absorbable en totalité par le chlorure de cuivre ammoniacal.

On peut donc dire que, si l'on obtient un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique lorsque l'on chauffe du carbonate de protoxyde de fer, cela tient à ce que le protoxyde de fer formé tout d'abord a une telle affinité pour l'oxygène qu'il décompose l'acide carbonique pour se transformer en oxyde magnétique

$$3\,FeO + CO^2 = Fe^3O^4 + CO.$$

Lorsqu'on chauffe lentement du carbonate de protoxyde de fer dans un courant d'azote, le fer passe à un état supérieur d'oxydation ; on n'obtient jamais de protoxyde. Si au contraire on chauffe rapidement dans un tube à essai, une partie de l'acide carbonique s'échappe et l'on obtient des parcelles de protoxyde de fer pyrophorique.

En résumé, ce protoxyde de fer pyrophorique peut s'obtenir :

Par réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène;

Par réduction du sesquioxyde de fer par l'oxyde de carbone;

Par calcination de l'oxalate de fer.

On obtient ainsi, dans les conditions où je me suis placé, une combinaison de fer et d'oxygène et non pas un mélange de fer réduit et d'oxyde :

1° La substance placée en contact d'acide sulfurique très étendu ne dégage pas d'hydrogène. J'ai insisté plus haut sur les précautions à prendre pour réaliser cette expérience. Si l'on fait un mélange intime de sesquioxyde de fer ou d'oxyde magnétique avec un dixième de fer réduit et que l'on traite le tout par l'acide sulfurique étendu, tout le métal est attaqué et il se dégage un volume correspondant d'hydrogène.

2° Si l'on porte à l'ébullition une solution de sulfate d'ammoniaque contenant une petite quantité de protoxyde

de fer pyrophorique, on constate immédiatement un abondant dégagement d'ammoniaque, et l'on obtient de suite, par filtration, un liquide de couleur vert tendre, précipitable en blanc par la potasse, en bleu par le ferricyanure de potassium, et restant limpide au contact de l'ammoniaque.

Cette liqueur, amenée à l'ébullition avec de la potasse, dégage de l'ammoniaque.

Il s'est formé un sel double de fer et d'ammoniaque

$$2(AzH^4O, SO^3) + FeO = 2SO^3, FeO, AzH^4O + AzH^3 + HO.$$

En ajoutant de la potasse, le dernier équivalent d'ammoniaque est chassé et l'on obtient le sulfate double de protoxyde de fer et de potasse

$$2SO^3, FeO, AzH^4O + KOHO = 2SO^3, KO, FeO + AzH^3 + HO.$$

Dans les mêmes conditions, un même poids de fer réduit se conduit différemment, ne dégageant l'ammoniaque que d'une façon lente, continue, au fur et à mesure qu'il s'oxyde.

Ce n'est pas, du reste, le premier protoxyde pyrophorique que la Chimie ait à étudier.

Jusqu'à l'important travail de M. Peligot ([1]), publié en 1840, on avait regardé comme de l'uranium métallique le corps obtenu par la réduction de l'oxyde vert d'urane par l'hydrogène. Or M. Peligot a démontré que, si l'on décompose au rouge de l'oxalate jaune d'urane dans un courant d'hydrogène, on obtient, non pas de l'uranium métallique, mais bien du protoxyde d'uranium.

Ce protoxyde d'uranium ainsi préparé est pyrophorique. Il y a donc ici analogie complète entre le protoxyde d'uranium et le protoxyde de fer.

([1]) *Recherches sur l'uranium*, par M. PELIGOT (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. V, p. 5).

Cette concordance entre les propriétés du fer et de l'uranium se poursuit plus loin, puisque l'on sait que ces deux métaux dégagent de l'hydrogène au contact des acides étendus.

Fer réduit par l'hydrogène. — Lorsque l'on chauffe pendant trente minutes, au milieu d'un courant d'hydrogène, 2^{gr} de protoxyde de fer pyrophorique à la température de ramollissement du verre, on obtient une poudre grise qui s'agglutine et qui ne contient plus d'oxygène. On a alors du fer métallique.

Ce fer n'est jamais pyrophorique.

Si l'on répète ces expériences dans l'oxyde de carbone, on arrive aux mêmes résultats.

En maintenant du sesquioxyde de fer dans un courant d'oxyde de carbone à la température du rouge sombre, on obtient, après une heure d'expérience, une poudre plus ou moins agglomérée, qui, traitée par l'acide sulfurique étendu, dégage de l'hydrogène et laisse un résidu de carbone.

Ainsi, le sesquioxyde de fer se réduit par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, en fournissant des oxydes intermédiaires de moins en moins oxydés, et le métal que l'on obtient en opérant vers 600° ou 700° n'est jamais pyrophorique.

Dans ces premières recherches, j'ai fait varier la température de la réduction entre des limites assez étendues. Cette élévation de température me permettait d'obtenir rapidement les différents composés dont j'ai donné les analyses; mais on peut obtenir les mêmes oxydes à une température plus basse, à 350° par exemple. Au moyen d'un dispositif très simple, j'ai pu réduire du sesquioxyde de fer aux deux températures fixes de 350° et de 440°. On passe encore par tous les états intermédiaires d'oxydation avant d'obtenir le fer métallique.

Dans ces conditions de température, la réduction se fait très lentement, et cette réduction sera influencée aussi par

la vitesse d'écoulement de l'hydrogène. Il ne suffit pas qu'il y ait un excès d'hydrogène, il faut que ce dernier soit très souvent renouvelé. Les importants Mémoires de M. Sainte-Claire Deville sur l'action de la vapeur d'eau sur le fer et de l'hydrogène sur les oxydes de fer [1] nous rendent compte de ce fait.

Supposons que dans une enceinte fermée se trouvent en présence de l'hydrogène et du sesquioxyde de fer. La température et la pression demeurent constantes. Il y a réduction d'une quantité déterminée de sesquioxyde de fer, et il se forme un poids de vapeur d'eau correspondant à la température et à la pression données. A partir de ce moment et pour cette température la limite de réduction est atteinte, bien qu'il reste encore de l'hydrogène qui ne soit pas transformé en vapeur d'eau; mais, si l'on vient alors à enlever la vapeur d'eau, en renouvelant, par exemple, l'hydrogène en contact avec l'oxyde, de nouvelles quantités de vapeur prendront naissance, la réduction se continuera, et elle sera d'autant plus accélérée que le courant d'hydrogène sera plus rapide.

Ainsi, pratiquement, lorsque l'on voudra réduire un oxyde par un courant d'hydrogène, on aura intérêt à employer un courant de gaz réducteur ayant une vitesse assez grande.

De plus, si l'on veut pousser la réduction à ses dernières limites, c'est-à-dire obtenir le métal sans traces d'oxydes, on devra toujours employer un gaz parfaitement desséché. En effet, si le gaz contient une certaine quantité de vapeur d'eau, la réduction complète deviendra impossible; elle sera limitée par la préparation d'un mélange de fer et d'oxyde, mélange correspondant à la tension

---

[1] H. Sainte-Claire Deville, *Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1103 et 1201).

qu'aurait l'hydrogène au contact du fer et de la vapeur d'eau pour la température donnée.

J'ai pensé qu'il était utile d'insister un peu sur ce sujet; il a une application directe dans la préparation d'un médicament très employé, le fer réduit par l'hydrogène.

Pour que ces nouvelles expériences réussissent, il faut naturellement que l'oxyde employé se trouve en poudre très légère et sur une faible épaisseur en présence d'un excès d'hydrogène. Si l'on place un oxyde tassé dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, les premières parcelles se trouveront en contact de l'hydrogène pur, les dernières en présence d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, mélange qui ne sera plus réducteur. Mais si l'on place dans un tube de porcelaine de 3 ou 4 centimètres de diamètre, maintenu à 440° et traversé par un courant très lent d'hydrogène, 2^{gr} de sesquioxyde de fer en poudre très légère, on passera par tous les états intermédiaires d'oxydation avant d'arriver au métal. En d'autres termes, le réducteur agit d'abord sur le sesquioxyde pour le ramener à l'état d'oxyde magnétique; il transforme ensuite cet oxyde magnétique en protoxyde, puis le protoxyde en métal.

D'après ces expériences, faites à 350° et à 440°, la réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène semble être un phénomène continu; il n'en est rien cependant. Si l'oxyde magnétique, une fois produit à 350°, peut fournir du fer métallique dans les mêmes conditions de température, c'est qu'il a la propriété de se réduire à une température très voisine de 350°. Si nous prenons, en effet, un autre oxyde, comme le sesquioxyde de nickel, dont la réduction se fait à une température plus basse, il nous sera possible d'apprécier avec le thermomètre les températures nécessaires à la formation de chaque oxyde.

J'ai placé au fond d'un tube en U quelques grammes de sesquioxyde de nickel noir, de telle sorte qu'entre la surface de la poudre et la paroi du verre il y eût au moins

une distance de $0^m,01$. Le gaz réducteur pouvait donc librement passer entre le verre et l'oxyde. La vitesse d'écoulement de l'hydrogène était assez lente. Le tube ainsi préparé a été placé dans un bain de paraffine à 190°. La poudre est d'abord devenue grise; puis, après quelques instants, la température oscillant entre 190° et 195°, elle a pris une teinte claire, d'un vert tirant sur le jaune. On avait alors le protoxyde de nickel. Sa couleur, lorsqu'il est obtenu par réduction, diffère un peu de celle qu'il prend lorsqu'on le prépare à une température élevée. Depuis la surface de l'oxyde jusqu'au fond du tube, la teinte était parfaitement uniforme, la couleur grise avait complètement disparu. On a chauffé à 195° pendant trois quarts d'heure, et, la température restant constante, la réduction était limitée. Aussitôt que l'on porte le bain à 230°, de verte la poudre devient noire, et l'on obtient le nickel pyrophorique. La réduction du sesquioxyde de nickel par l'hydrogène n'est donc pas continue, mais l'on voit qu'elle oscille entre des températures assez rapprochées.

Lorsque je fus bien convaincu de l'existence d'un protoxyde de fer pyrophorique, il me restait à rechercher s'il existait réellement du fer pyrophorique. Parmi les nombreuses expériences faites sur ce sujet, je n'en citerai qu'une, qui me semble parfaitement concluante.

J'ai placé une nacelle contenant du sesquioxyde de fer dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène chauffé à 440°, et j'ai fait durer l'expérience quatre jours et quatre nuits, quatre-vingt-seize heures. Après douze heures, les tubes à acide sulfurique placés à la suite de l'appareil ne changeaient plus de poids; on ne recueillait plus de vapeur d'eau : on était donc bien certain, soixante-quatorze heures plus tard, d'avoir une réduction complète et d'obtenir un métal n'ayant pas été porté à une température supérieure à 440°. L'appareil n'ayant

été démonté que lorsqu'il était complètement refroidi, le corps obtenu devenait incandescent au contact de l'air; il existe donc bien du fer pyrophorique.

Seulement, je le répète, lorsque l'on réduit à 600° ou 700° du sesquioxyde de fer par un courant d'hydrogène, on obtient une poudre grise qui, dans aucun cas, n'est pyrophorique, et j'ai donné cette dernière expérience pour bien démontrer, justement, qu'il est assez difficile d'obtenir le véritable fer pyrophorique. On peut cependant l'obtenir assez rapidement en distillant l'amalgame de fer à une température peu supérieure à 350°, ainsi que l'ont indiqué Schœnbein et Joule [1].

On voit donc qu'il y a deux moyens d'obtenir une poudre pyrophorique en réduisant le sesquioxyde de fer par l'hydrogène : ou bien l'on peut pousser la réduction jusqu'à n'avoir plus que du fer métallique, mais, dans ces conditions, la température ne doit pas beaucoup dépasser 440°, et l'expérience demande plusieurs heures; ou bien l'on peut s'arrêter au protoxyde de fer, et, la température étant de 600° à 700°, l'expérience se fait en dix ou quinze minutes.

Dans la préparation classique du pyrophore de Magnus, on obtient un mélange d'oxyde magnétique, de protoxyde de fer et de fer réduit. C'est à l'affinité du protoxyde de fer pour l'oxygène que le mélange doit d'être pyrophorique.

Je n'avais pas à étudier les propriétés du fer pyrophorique : ce travail, commencé par Magnus [2], a été complété par les recherches récentes de MM. Troost et Hautefeuille [3]. On se souvient que ces deux savants ont

---

(1) Joule, *Journal of chemical Society*, t. I, p. 378.

(2) *Voir* ci-dessus.

(3) *Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux et sur la décomposition de l'eau par le fer*, par MM. Troost et Hautefeuille (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 788).

démontré, entre autres propriétés curieuses du fer pyrophorique, que ce corps décomposait l'eau à 100° et qu'il continuait à devenir incandescent au contact de l'oxygène, après avoir été soumis au vide de la pompe de Sprengel.

SUR DEUX VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES D'OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE.

L'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4, que l'on obtient par réduction du sesquioxyde vers 500°, a des propriétés particulières qui le différencient de l'oxyde magnétique obtenu à haute température.

Afin de bien établir l'existence du composé obtenu par réduction, il m'a semblé utile de préparer ce produit par plusieurs procédés différents.

Outre la réduction du sesquioxyde par l'hydrogène et l'oxyde de carbone, j'ai obtenu cet oxyde magnétique :

1° En chauffant au rouge sombre soit du fer réduit par l'hydrogène, soit du sesquioxyde de fer, dans une atmosphère d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à 90°;

2° Par la calcination modérée du carbonate de protoxyde de fer;

3° En chauffant au rouge sombre du carbonate de protoxyde de fer dans un courant d'acide carbonique;

4° En maintenant du fer réduit dans un courant d'acide carbonique à la température de 440°.

L'oxyde magnétique obtenu par un de ces quatre procédés a un aspect, une composition et des propriétés identiques à celui obtenu par réduction. Il ne fournit pas d'hydrogène dans un courant de vapeur d'eau au rouge. Il ne dégage pas d'hydrogène au contact de l'acide sulfurique. Il n'est pas attaqué par l'acide acétique à 8° et l'acide azotique très étendu. Mis en contact d'eau iodée, il ne la décolore pas.

Si maintenant on chauffe au rouge sombre, au contact

de l'air, l'oxyde de fer magnétique obtenu précédemment à 350°, on ne tardera pas à voir cet oxyde devenir incandescent, fixer de l'oxygène et passer à l'état de colcothar, à l'état de sesquioxyde de fer. De noire, la poudre sera devenue rouge. Elle ne sera plus magnétique; elle sera attaquable par l'acide sulfurique concentré; en un mot, elle présentera bien tous les caractères du sesquioxyde de fer ordinaire.

Plaçons ce sesquioxyde dans un creuset de platine, portons-le pendant une demi-heure au rouge blanc, laissons-le refroidir, et au lieu d'un sesquioxyde nous trouverons au fond du creuset une poudre plus ou moins agglomérée, qui aura pour formule Fe^3O^4, qui sera de l'oxyde magnétique. Ainsi nous aurons obtenu à des températures très différentes, 350° et au moins 1500°, un composé oxydé du fer présentant la même composition. Voyons maintenant si les propriétés de ces deux corps sont identiques.

L'oxyde obtenu à 350° est noir, attirable à l'aimant, d'une densité de 4,86; il est très attaquable par l'acide azotique concentré, et, chauffé sur la lame de platine, il donne du sesquioxyde de fer. L'oxyde magnétique obtenu à haute température par la calcination au contact de l'air du sesquioxyde de fer est noir, magnétique; il a une densité de 5 à 5,09; il est presque inattaquable par l'acide azotique concentré bouillant, et, chauffé sur la lame de platine, il ne se transforme pas en sesquioxyde : c'est l'oxyde stable aux hautes températures, c'est celui qui se rencontre dans les poussières abandonnées par les météorites dans l'atmosphère [1].

---

[1] Lorsqu'un bloc de fer météorique traverse notre atmosphère, le frottement contre les couches d'air est tel, que la surface devient incandescente. On le trouve souvent recouvert, lorsqu'il arrive sur le sol, d'une couche d'oxyde magnétique. On pouvait se demander pourquoi, en présence de l'oxygène en excès, il ne s'était point formé de sesquioxyde : c'est que le sesquioxyde Fe^2O^3 ne cut exister à cette haute température.

Si nous plaçons l'oxyde de fer magnétique obtenu à 350° dans un courant de gaz azote pur, et que nous élevions la température jusqu'au rouge blanc, la substance s'agglomère, change de densité, n'est plus transformable en sesquioxyde, en un mot prend toutes les propriétés de l'oxyde magnétique obtenu à 1500°. On voit donc que l'on peut, par une simple élévation de température dans un gaz inerte, passer de l'une à l'autre des deux variétés d'oxyde de fer magnétique. Nous reviendrons sur ce sujet à propos des deux variétés allotropiques de protoxyde de fer.

Les propriétés différentes de ces deux oxydes de fer, répondant tous deux à la formule Fe^3O^4, nous conduisent donc à admettre l'existence de deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique.

La première variété peut s'obtenir à une température inférieure à 500° par différents procédés indiqués plus haut; la seconde variété, connue depuis longtemps, s'obtient en portant le sesquioxyde de fer au rouge vif, en brûlant le fer dans l'oxygène ou en décomposant la vapeur d'eau par le fer à haute température.

SUR DEUX VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DE PROTOXYDE DE FER.

Le protoxyde de fer pyrophorique obtenu vers 600°, soit par réduction, soit par calcination de l'oxalate, est un corps pulvérulent, d'un noir d'ivoire.

Il a une grande affinité pour l'oxygène; s'il se trouve en contact avec ce gaz, la combinaison est si violente, qu'il y a incandescence. Le résidu de la combustion est du sesquioxyde de fer. La température de cette réaction est assez élevée pour qu'une partie du sesquioxyde de fer soit ramenée à l'état d'oxyde magnétique, dont certaines parcelles peuvent être fondues et donner des globules ana-

logues à ceux que l'on rencontre dans l'air ou que l'on obtient par la combustion du fer dans l'oxygène [1].

Si l'on met le protoxyde de fer pyrophorique bien préparé au contact d'acide nitrique, l'oxydation est telle, qu'il y a encore incandescence.

Il n'est point pyrophorique dans le protoxyde ni dans le bioxyde d'azote à la température ordinaire; mais, si l'on chauffe légèrement, l'incandescence se produit et il se forme du sesquioxyde de fer. Il déplace rapidement l'ammoniaque de ses combinaisons.

Pour passer à un état supérieur d'oxydation, le protoxyde de fer décompose l'eau, lentement à la température ordinaire, un peu plus rapidement à 100°. Pour mettre cette décomposition en évidence à froid, on place le pyrophore dans un petit tube à essai rempli d'eau bouillie, fermé par un bouchon traversé par un tube très court, presque capillaire, et retourné sur un verre rempli d'eau. L'hydrogène monte à la partie supérieure de l'appareil, et un volume d'eau correspondant sort par le petit tube.

On peut démontrer la décomposition de l'eau à 100° par le protoxyde de fer pyrophorique en distillant plusieurs fois un mélange d'eau et de nitrobenzine sur cet oxyde. Il se forme de l'aniline.

Ce protoxyde de fer reste pyrophorique après avoir été maintenu pendant deux heures, à froid ou à la température de 440°, dans un courant de gaz azote pur et parfaitement sec.

M. Debray a préparé un protoxyde de fer [2] non inflammable lorsqu'on le projette dans l'air, dégageant des va-

---

(1) M. G. Tissandier a obtenu ainsi des globules d'oxyde magnétique de fer semblables aux poussières ferrugineuses ayant une origine cosmique (*Les poussières de l'air*, p. 56).

(2) *De l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 108).

peurs nitreuses lorsqu'on le traite par l'acide azotique, donnant par sa combustion de l'oxyde magnétique, ne décomposant pas l'eau à 100°.

M. G. Tissandier [1] a obtenu aussi le protoxyde de fer anhydre en faisant agir l'acide carbonique sur le fer chauffé au rouge

$$Fe + CO^2 = FeO + CO.$$

Précédemment, M. Thenard avait démontré que le gaz acide carbonique oxydait le fer en se transformant en oxyde de carbone. J'ai eu l'occasion d'analyser un échantillon du produit préparé par M. Tissandier : il répondait exactement à la formule FeO. Ce corps, obtenu à haute température, donne, comme l'oxyde de M. Debray, le composé Fe^3O^4 par sa calcination à l'air. Ce protoxyde de fer a été obtenu à une température voisine de 1000°, tandis que le protoxyde de fer pyrophorique semble ne pas pouvoir exister au-dessus de 600°.

Les propriétés, je ne dirai pas complètement différentes, mais plus ou moins accusées de ces deux corps, doivent-elles les faire regarder comme des produits différents ou ne semblent-elles pas démontrer qu'il doit exister deux protoxydes de fer allotropiques comme il existe deux sesquioxydes, comme il existe deux oxydes magnétiques.

M. Malaguti a établi [2] que, par une calcination modérée d'un sel de fer à acide organique, on pouvait obtenir un colcothar magnétique. Vient-on à calciner ce produit, il perd sa vertu magnétique. On sait que le sesquioxyde de fer est soluble dans les acides étendus avant sa calcination, qu'il ne l'est plus après.

---

[1] *Nouvelle méthode de production et propriétés du protoxyde de fer anhydre*, par M. G. Tissandier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 19 février 1872).

[2] Malaguti, *Sur le sesquioxyde de fer attirable à l'aimant* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 35).

Regnault a démontré que la chaleur spécifique du sesquioxyde de fer calciné est différente de celle du sesquioxyde non calciné.

Il n'y a rien de surprenant à ce que les propriétés des combinaisons du fer soient constantes et que l'on retrouve pour d'autres composés oxygénés que le sesquioxyde ce parallélisme entre deux corps allotropiques obtenus à des températures différentes.

Pour bien démontrer, du reste, que les propriétés de ces deux espèces de protoxyde de fer ne dépendent que de la température à laquelle elles sont obtenues, il suffit de prendre la variété pyrophorique, celle qui peut être produite à 500°, et de la porter dans un courant d'azote bien pur à la température de fusion de l'argent, à 1000°. Dans ces conditions, ce protoxyde perd ses propriétés et prend celles de l'oxyde de M. Debray.

L'expérience a été faite de la façon suivante. On a réduit du sesquioxyde de fer par de l'hydrogène sec à la température de 440°, de façon à avoir une poudre pyrophorique. On l'a portée alors à 1000° dans un courant d'azote pendant une demi-heure. La poudre obtenue dans ces conditions ne devenait plus incandescente au contact de l'air; elle commençait à s'agglomérer, et, lorsqu'on en approchait un corps en combustion, elle brûlait comme de l'amadou en laissant de l'oxyde de fer magnétique comme résidu de son oxydation. Cette poudre, qui, lorsqu'elle est pyrophorique, est dissoute facilement par les acides étendus sans dégagement d'hydrogène, n'était plus attaquée par l'acide acétique étendu, caractère qui la rapproche bien du protoxyde de M. Debray.

J'en ai fait l'analyse en l'arrosant plusieurs fois d'acide sulfurique et en calcinant l'oxyde magnétique formé, et j'ai trouvé qu'elle avait pour composition :

Fer	77,85
Oxygène	22,15

On avait bien du protoxyde de fer, dont on modifiait les propriétés par une simple élévation de température.

On voit donc qu'une quantité de chaleur plus ou moins grande dans un milieu inerte peut, sans altérer la composition d'un oxyde de fer, en changer les propriétés physiques et chimiques. La physionomie générale du corps reste bien la même, mais tous ses caractères sont modifiés dans le même sens. En même temps que sa densité augmente, il résiste mieux à l'oxydation. Le phénomène est comparable à ceux que présentent le soufre et le phosphore suivant que ces corps ont été maintenus dans des enceintes plus ou moins chauffées.

Du reste, l'existence de ces variétés allotropiques d'oxyde de fer était parfaitement prévue. Dès 1870, M. Sainte-Claire Deville, dans son important Mémoire [1] sur l'action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer, s'exprimait ainsi : « Quand on aura préparé la série de tous les oxydes obtenus à toutes les températures, depuis 200° jusqu'à 1600°, il sera très curieux d'en étudier la composition, la densité....

» Si tous ces oxydes avaient la même composition, si par exemple ils étaient tous de l'oxyde magnétique, ils différaient entre eux probablement comme les divers soufres étudiés par MM. Mitcherlich, Dumas, mon frère, MM. Favre et Silbermann, Berthelot et d'autres chimistes ; ce seraient de vrais isomères, peut-être en nombre indéfini, dont les propriétés physiques varieraient d'une manière continue, depuis ceux qui sont produits à 200° jusqu'aux oxydes préparés à 1600°. »

Mais, s'il existe deux protoxydes de fer et deux oxydes magnétiques, il doit être facile de passer de la variété de

---

(1) *Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer*, par M. Henri Sainte-Claire Deville (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1103 et 1201).

protoxyde de fer obtenue à basse température (500°) à la variété correspondante d'oxyde magnétique.

En effet, prenons le protoxyde de fer pyrophorique, qui, au contact de l'air, se transforme en sesquioxyde; ne le brûlons pas complètement, et pour cela chauffons-le au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique. Ce dernier corps agit comme comburant; il se forme de l'oxyde magnétique et il se dégage de l'oxyde de carbone, et, dans ce cas, comme nous sommes partis de la variété de protoxyde obtenue à basse température, comme notre expérience a été faite au rouge sombre, nous obtenons l'oxyde magnétique correspondant.

Au contraire, chauffons sur la lame de platine le protoxyde de fer préparé à 1000° : nous obtiendrons l'oxyde magnétique stable aux hautes températures.

Ainsi l'on voit cette curieuse propriété du sesquioxyde de fer, de donner des variétés allotropiques, s'étendre non seulement à l'oxyde magnétique, mais encore au protoxyde. et, chose logique à concevoir, les deux variétés de protoxyde de fer pourront fournir par leur combustion les variétés correspondantes d'oxyde magnétique. Les qualités spéciales acquises par le premier corps, grâce à une élévation de température, se retrouveront encore dans le produit secondaire qu'il formera après une nouvelle oxydation.

L'explication de ces différents phénomènes me semble très simple si l'on tient compte des données fournies par la Thermochimie. On sait que certains oxydes peuvent perdre de la chaleur au moment même où changent leurs propriétés physiques et chimiques sans que leur composition soit en rien altérée.

Si l'on vient alors à rapprocher de ce phénomène ceux présentés par l'oxyde hydraté de Péan de Saint-Gilles, dans les études thermiques entreprises par M. Berthelot, sur les acétates de fer, on remarque entre eux une grande

analogie. Dans son important Ouvrage : *Essai de Mécanique chimique fondé sur la Thermochimie,* M. Berthelot est arrivé sur ce sujet aux conclusions suivantes ([1]) : « L'oxyde de fer précipité par la potasse de l'acétate ferrique, ou plutôt coagulé, ne demeure pas dans son état premier; mais il éprouve une suite nouvelle de transformations, de déshydratations et de condensations, traduites par des dégagements de chaleur qui se prolongent indéfiniment. » Et plus loin ([2]) : « Toutes les fois qu'un même corps solide affecte divers états d'équilibre à une température donnée, il faut effectuer un certain travail pour passer de l'un à l'autre de ces états. Ce travail équivaut, en général, à une quantité de chaleur correspondante. »

Comment devra-t-on envisager alors ce fait qu'un oxyde magnétique obtenu à haute température ne peut plus fournir de sesquioxyde par une calcination au contact de l'air? D'une façon très simple. Je suppose que la variété d'oxyde de fer magnétique obtenue à 350° dégage, en passant à l'état de sesquioxyde, de Fe^2O^3, une quantité q de chaleur, représentée en calories. Si, pour passer de la variété α de Fe^3O^4, obtenue à basse température, à la variété β stable à 1500°, la variété α perd une quantité de chaleur A supérieure à q, une fois qu'elle aura atteint cet équilibre stable, il lui sera impossible de fournir du sesquioxyde, et cela sera impossible, parce qu'elle aura dégagé plus de chaleur pour donner l'autre variété allotropique qu'elle n'en perdrait pour donner le sesquioxyde.

En d'autres termes, l'oxyde magnétique α, pour passer à l'état de sesquioxyde d'abord, puis d'oxyde magnétique β, dégagera une quantité de chaleur

$$A = q + p,$$

([1]) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 303.
([2]) *Ibid.*, t. I, p. 552.

et, comme

$$A > q,$$

il sera impossible de revenir au sesquioxyde autrement qu'en démolissant l'édifice formé, c'est-à-dire en le faisant entrer en combinaison, en faisant agir de nouvelles forces sur lui.

L'oxyde formé sera d'autant plus stable qu'il aura dégagé plus de chaleur. Il se présentera pour les oxydes d'un même métal un fait semblable à celui qui se passe pour une même famille d'éléments analogues : « Il est certain que, si l'on compare les composés parallèles formés par une même famille d'éléments analogues, ces composés seront d'autant plus stables que la chaleur dégagée dans leur formation a été plus considérable [1]. »

Les lois importantes formulées par M. Berthelot dans sa *Mécanique chimique* peuvent donc nous rendre compte d'une façon très simple de ces différents phénomènes.

OXYDES DE MANGANÈSE.

Les oxydes supérieurs du manganèse sont réductibles par l'hydrogène, mais on sait qu'il y a entre les composés oxygénés de ce métal et ceux du fer cette différence qu'aux plus hautes températures que nous puissions produire on n'obtient jamais que le protoxyde de manganèse dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone.

Réduction du bioxyde de manganèse. — Le bioxyde de manganèse était préparé de deux façons différentes, soit par le procédé de M. Sainte-Claire Deville, en calcinant l'azotate de protoxyde de manganèse, soit en chauffant vers 300° du carbonate de manganèse avec le double de son poids de chlorate de potasse.

Pour l'obtenir par la première méthode, qui est la meil-

---

[1] BERTHELOT. *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 11.

leure, on traite un excès de carbonate de manganèse par de l'acide azotique, on fait cristalliser l'azotate de protoxyde de manganèse, on le sépare des eaux mères et on le calcine modérément. Le résidu est finement broyé au mortier d'agate, lavé à l'eau aiguisée d'acide azotique, puis à l'eau bouillante, et séché.

Dans le second procédé, aussitôt que le mélange de carbonate de manganèse pur et de chlorate de potasse a déflagré, on fait dissoudre la masse dans huit ou dix fois son poids d'eau bouillante, on lave plusieurs fois par décantation, enfin on jette sur un filtre et on lave à chaud une cinquantaine de fois.

J'ai placé du bioxyde de manganèse dans un tube en U traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. Ce petit appareil se trouvait dans un bain de nitrates fondus, dont un thermomètre indiquait la température.

A 280°, le bioxyde de manganèse ne peut plus exister dans une atmosphère d'hydrogène à la pression ordinaire ; il se réduit tout à coup. La chaleur développée par la combinaison de son oxygène avec l'hydrogène est assez grande pour que toute la masse devienne incandescente, et, grâce à un excès d'hydrogène, la réduction ne s'arrête ni au sesquioxyde ni à l'oxyde rouge, mais elle va de suite jusqu'à l'oxyde stable à haute température dans l'hydrogène, jusqu'au protoxyde de manganèse.

Si, au lieu de porter de suite le bain-marie à 280°, on le chauffe graduellement, on voit la réduction commencer vers 230°, et, si l'on maintient constante cette température, on obtient une poudre de couleur marron foncé qui a pour composition :

Manganèse	69,81	69,98
Oxygène	30,19	30,02

Ce corps dégage de l'oxygène avec l'acide sulfurique bouillant et produit à froid, avec l'acide chlorhydrique, du

sesquichlorure de manganèse. Ce sesquichlorure est décomposable par l'ébullition ou un excès d'eau et donne un précipité brun par l'ammoniaque, répondant à la formule Mn^2O^3HO.

Le premier composé obtenu par réduction est du sesquioxyde de manganèse, dont la composition théorique est représentée par les chiffres suivants : manganèse, 69,63, et oxygène, 30,37.

Si l'on élève la température, on obtient une poudre de couleur marron qui présente les caractères de l'oxyde salin Mn^3O^4. Elle diffère cependant de l'oxyde Mn^3O^4 obtenu à haute température en ce que, chauffée modérément dans une capsule de platine au contact de l'air, elle repasse à l'état de sesquioxyde Mn^2O^3.

Et ce sesquioxyde, s'il est fortement calciné, peut à son tour reproduire l'oxyde salin Mn^3O^4, oxyde salin qui alors est fixe et n'absorbe plus d'oxygène au contact de l'air, à quelque température qu'il soit porté.

On retrouve donc pour l'oxyde rouge de manganèse, préparé par réduction, un phénomène analogue à celui que présentait l'oxyde de fer magnétique obtenu à 350°.

Protoxyde de manganèse pyrophorique à 140°. — En portant à 260° dans un courant d'hydrogène pur et sec l'oxyde salin obtenu précédemment, on le voit se transformer rapidement en une poudre verte ayant pour composition :

Manganèse	77,63	77,76
Oxygène.............	22,47	22,24

Cette matière est du protoxyde de manganèse, qui doit renfermer théoriquement : manganèse, 77,47, et oxygène 22,53.

Je pense qu'il est utile de rappeler en quelques mots ses propriétés. Lorsque l'on prépare le protoxyde par calcina-

tion du carbonate de manganèse [1] ou de l'oxalate, on produit en général des poudres d'un blanc grisâtre dont la couleur se rapproche plus ou moins de l'oxyde salin Mn^3O^4.

En partant d'un bioxyde de manganèse pur, le protoxyde obtenu par réduction, soit par l'hydrogène, soit par l'oxyde de carbone, est une matière amorphe d'un beau vert d'herbe, altérable au contact de l'oxygène atmosphérique à la température ordinaire. La moindre trace d'oxygène est immédiatement fixée par ce composé, qui prend alors une teinte grise. Si l'hydrogène qui sert à la réduction n'est pas complètement pur, il est impossible de préparer le protoxyde de manganèse et de le laisser refroidir dans le courant de gaz sans voir sa surface perdre sa couleur primitive.

L'oxydation de ce produit se fait à la température ordinaire avec dégagement de chaleur. Vers 100°, l'absorption de l'oxygène est plus forte et la couleur de la poudre se rapproche davantage de celle de l'oxyde magnétique. Au contact de l'eau privée d'air, à froid, ce protoxyde ne s'altère que très lentement. En présence de l'oxygène, la réaction est la même que dans l'air. L'acide azotique nitreux le transforme partiellement en oxyde rouge et le dissout rapidement. Conservé dans un tube fermé rempli d'hydrogène, sa couleur ne s'altère pas.

Si l'on porte ce protoxyde de manganèse à la température de 140°, et qu'on le projette dans l'air, chaque particule devient incandescente et se transforme en oxyde rouge Mn^3O^4. On obtient une gerbe d'étincelles analogues

---

[1] Pour obtenir du carbonate de manganèse parfaitement blanc, il faut précipiter une solution de chlorure de manganèse par une autre solution de bicarbonate de soude, en ayant soin de saturer les deux liquides d'acide carbonique. Le précipité doit être lavé avec de l'eau contenant de l'acide carbonique en solution. Il faut dans la dessiccation éviter autant que possible l'accès de l'air.

à celles produites par le protoxyde de fer pyrophorique. En un mot, le protoxyde de manganèse obtenu par réduction dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone est pyrophorique à 140°. Cette propriété rapproche donc bien le protoxyde de manganèse du protoxyde de fer.

On sait qu'il existe un protoxyde de fer non pyrophorique, obtenu à haute température : la même propriété peut être acquise par le protoxyde de manganèse, puisque M. Henri Sainte-Claire Deville a obtenu ce corps cristallisé en octaèdres réguliers, d'une belle nuance verte, parfaitement fixe à la température ordinaire, en réduisant au rouge un oxyde supérieur par un excès d'hydrogène contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique ([1]).

SUR LE MANGANÈSE PYROPHORIQUE.

Si l'on distille avec précaution l'amalgame de fer dans un courant d'hydrogène, on obtient ainsi que l'a indiqué Joule, du fer pyrophorique. Cela est facile à concevoir; le métal ainsi préparé se trouve dans un grand état de division et n'a pas été porté à une température supérieure à 400°. Il est semblable à celui obtenu par la réduction d'un oxyde de fer par l'hydrogène à 440°.

Il était à présumer que, en distillant aussi dans l'hydrogène à 350° l'amalgame de manganèse, on obtiendrait un métal dont les propriétés seraient différentes de celles du manganèse préparé par M. Sainte-Claire Deville ([2]).

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. III, p. 199.

([2]) *Mémoire sur la production des températures très élevées*, par M. Henri Sainte-Claire Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1856, t. XLVI, p. 182). On mélange l'oxyde rouge de manganèse pur avec du charbon de sucre et on le calcine dans un creuset de chaux. Le métal est pur; il ne peut contenir du charbon, puisqu'il a été fondu en présence d'un excès d'oxyde; il a un reflet rose comme le bismuth, et il se casse aussi facilement que ce métal, quoique étant fort dur. Sa poussière décom-

Schœnbein a conseillé, pour faire l'amalgame de manganèse, d'agiter vivement une solution de chlorure de manganèse, avec de l'amalgame de sodium ; mais, en employant cette méthode, on a toujours la crainte de laisser un peu du métal alcalin dans l'amalgame, métal qui se retrouverait dans le manganèse après la distillation dans le courant d'hydrogène. J'ai donc pensé qu'il était préférable d'obtenir cet amalgame par voie électrolytique.

J'ai décomposé par la pile une solution concentrée de protochlorure de manganèse, en présence d'une électrode négative en mercure. Il se dégage du chlore et l'amalgame se forme. Il y a en même temps décomposition de l'eau, et l'hydrogène se dégage à la surface du mercure. Le chlore se combine à une portion de l'oxygène mis en liberté et forme de l'acide hypochloreux, qui fait passer une partie du protochlorure de manganèse à l'état de sesquichlorure. La liqueur devient marron foncé.

Pour avoir une électrode de mercure d'une grande surface, on a placé au fond d'un verre de Bohême une petite couche de mercure, dans laquelle venait plonger le pôle négatif de 3 éléments à bichromate réunis en série. Audessus du mercure se trouvait la solution concentrée de protochlorure, dans laquelle trempait une lame de platine servant d'électrode positive.

J'obtenais, dans les conditions où je m'étais placé, des amalgames moins riches que ceux préparés par l'amalgame de sodium. Cela tenait, je pense, à ce que, en même temps que le courant de la pile décomposait le chlorure, l'amalgame formé réagissait sur les liquides en contact desquels il se trouvait, produisant par sa décomposition un courant inverse qui venait détruire le premier.

J'ai placé, par exemple, une solution de protochlorure

---

pose l'eau à une température à peine supérieure à la température ordinaire, comme l'a déjà remarqué M. Regnault.

de manganèse dans mon verre de Bohême; j'ai fait passer le courant pendant une demi-heure; un galvanomètre se trouvait dans le circuit. Au bout de ce temps, j'ai supprimé la pile en réunissant les deux fils, j'ai dépolarisé les électrodes et je les ai replacées comme précédemment. Le galvanomètre accusait alors un courant assez intense, inverse du précédent, et, comme l'intensité change et augmente au fur et à mesure que l'amalgame se concentre, il est probable qu'avec une pile donnée, regardée comme constante, on ne pourrait former qu'un amalgame à proportions déterminées.

Grâce à l'obligeance de M. Desains, j'ai pu, dans son laboratoire, essayer de décomposer une solution de chlorure de manganèse par un courant provenant de 20 éléments Bunsen. J'ai obtenu alors des aiguilles d'un amalgame de manganèse cristallisé, qui, séparées tant bien que mal du mercure en excès qui les mouillait, renfermaient 4 pour 100 de manganèse environ.

En distillant cet amalgame dans un courant d'hydrogène bien pur, à la température d'ébullition du soufre (440°), on obtient une masse légère, très poreuse, se réduisant en poudre sous le doigt, d'une couleur gris noirâtre : c'est du manganèse pulvérulent. La propriété caractéristique de ce corps est d'être très facilement oxydable.

Si l'on place au fond d'un tube à essai une petite quantité du métal ainsi obtenu, et que l'on fasse couler sur la paroi quelques gouttes d'acide azotique monohydraté, la chaleur développée par la réaction est très vive ; le manganèse devient incandescent. J'ai démontré précédemment qu'il en était de même pour le protoxyde de fer pyrophorique.

Quelques parcelles de ce manganèse projetées dans une flamme brûlent en donnant comme le fer de brillantes étincelles. Il en est de même si on laisse tomber une pincée

de cette poudre sur du chlorate de potasse en fusion. On voit les petits morceaux de métal courir à la surface du liquide et brûler avec beaucoup d'éclat.

Ce métal, chauffé très légèrement dans un courant de chlore ou de perchlorure de phosphore, devient incandescent et se transforme en protochlorure MnCl.

Le manganèse provenant de la distillation de son amalgame décompose lentement l'eau à la température ordinaire, un peu plus rapidement à 100°. A cause de cette propriété, il est même difficile de le conserver à l'air. La moindre humidité l'oxyde, et il m'est arrivé souvent de ne retrouver que de l'oxyde rouge Mn^3O^4 dans les petits tubes où je le conservais.

Du reste, en distillant cet amalgame dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène et en ayant soin de ne dépasser que de très peu la température d'ébullition du mercure, j'ai obtenu à plusieurs reprises une poudre d'un gris noir, présentant quelques parcelles qui devenaient incandescentes au contact de l'air. J'obtenais du manganèse pyrophorique.

On voit donc que, comme l'amalgame de fer, celui de manganèse, distillé avec précaution, peut aussi nous donner un métal pyrophorique. Les propriétés similaires de ces deux métaux vont donc en s'accusant de plus en plus, tout en conservant dans l'ensemble de leurs caractères le type particulier à chacun d'eux.

OXYDES DE NICKEL.

Réduction du sesquioxyde de nickel. — La réduction du sesquioxyde de nickel hydraté obtenu par l'action d'un courant de chlore sur l'hydrate de protoxyde de nickel se fait, comme celle du sesquioxyde anhydre, à une température assez basse. Elle commence vers 190°. La poudre ne

tarde pas à prendre une teinte grise, et l'on obtient une matière qui contient :

Nickel................	73,57	73,72
Oxygène..............	26,43	26,28

La composition de cette substance se rapproche beaucoup de celle de l'oxyde magnétique de nickel Ni^3O^4, dont on doit la découverte à M. Baubigny (1) et qui renferme : nickel 73,45, oxygène 26,55.

La réduction étant poussée plus loin par une légère élévation de température, la vapeur d'eau continue à se dégager et l'on obtient une poudre, d'un vert tirant sur le jaune, qui a pour composition :

Nickel.........................	78,87
Oxygène.......................	21,13

C'est le protoxyde de nickel obtenu par réduction.

Si l'on maintient ce protoxyde de nickel dans le courant d'hydrogène à une température qui ne dépasse pas 200°, la poudre ne change pas d'aspect, elle conserve sa couleur claire; mais, si l'on élève la température jusqu'à 230° ou 240°, elle noircit, la réduction se termine, et l'on obtient le nickel métallique, nickel qui est pyrophorique à la température ordinaire. La combustion du métal ainsi préparé est beaucoup moins vive que celle du fer obtenu à 440°. C'est à peine si cette combustion est visible dans une salle bien éclairée. Après son oxydation, le nickel laisse une poudre noire formée en majeure partie de sesquioxyde. Ce fait démontre bien que la température de la combustion n'est pas très élevée, puisque l'on sait que le seul oxyde de nickel fixe à haute température est le protoxyde et que ce corps est d'un jaune gris.

---

(1) *Sur l'existence et les conditions de formation de l'oxyde de nickel* Ni^3O^4. Note de M. H. BAUBIGNY (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVII, p. 1082).

Protoxyde de nickel. — Le protoxyde de nickel obtenu par réduction est une poudre verte à froid, jaune à chaud, qui absorbe l'oxygène avec la plus grande facilité. Au contact de l'air, à la température ordinaire, elle perd sa couleur, devient grise et augmente de poids. Traitée par l'acide azotique, elle dégage des vapeurs d'hypoazotide, la température s'élève, il se forme une poudre noire qui ne tarde pas à se dissoudre dans l'excès d'acide nitrique. Il se forme, dans ce cas, du sesquioxyde de nickel, qui se décompose au contact des acides en dégageant de l'oxygène.

Ce protoxyde se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique avec élévation de température. Mis en présence d'ammoniaque, il donne, plusieurs heures après, une belle solution violette et il reste au fond du liquide une poudre de couleur foncée. Il déplace facilement l'ammoniaque des sels ammoniacaux. M. Demarçay a déjà démontré que l'hydrate de protoxyde de nickel se conduit de la même façon.

La propriété caractéristique de ce composé est donc de s'oxyder très facilement. Si on le chauffe au contact de l'air ou de l'oxygène à des températures comprises entre 350° et 440°, il se suroxyde et donne une poudre noirâtre dont la composition varie d'après la température à laquelle elle a été portée. Cette propriété se retrouve aussi dans les hydrates de protoxyde de nickel.

Si l'on dépasse cette température de 440°, le peroxyde sera décomposé vers 600° et ramené à l'état de protoxyde. La réaction est donc inverse suivant la température à laquelle elle s'effectue. Cela tient à ce que les oxydes supérieurs de nickel ne peuvent exister au delà d'une certaine température.

Les analyses de ces composés, ainsi que celles des oxydes de cobalt, dont je vais parler plus loin, étaient faites en réduisant le corps obtenu dans un courant d'hydrogène pur à la température du rouge clair et en pesant le nickel ou

le cobalt métallique. Cette méthode a été recommandée par M. Fremy [1], et elle m'a semblé présenter plus de sécurité que celle qui ramène à l'état de protoxyde le composé oxygéné du nickel.

Sur l'amalgame de nickel. — J'ai préparé l'amalgame de nickel par deux procédés :

1° En faisant réagir l'amalgame de sodium sur le chlorure de nickel;

2° En décomposant par la pile le chlorure de nickel, en présence d'une électrode négative en mercure.

On obtient ainsi des amalgames pâteux, qui, par distillation dans l'hydrogène, laissent une masse d'un noir gris plus ou moins agglutiné de nickel métallique. Cet amalgame, comme ceux de chrome, de manganèse, de fer et de cobalt, est peu stable. Tous ces composés s'oxydent rapidement au contact de l'eau et de l'air. M. Regnault [2] a démontré que ces corps se forment avec absorption de chaleur; ils rentrent donc dans la classe des corps endothermiques de M. Berthelot.

Je dois rappeler que M. Damour avait déjà obtenu des amalgames de nickel et de cobalt [3] en traitant les chlorures de ces métaux par l'amalgame de zinc.

Si l'on distille avec précaution l'amalgame de nickel, on n'obtient pas de nickel pyrophorique. La température d'ébullition du mercure est trop élevée pour que le nickel puisse conserver sa propriété de devenir incandescent au contact de l'air. Ainsi, tandis que le fer métallique peut

---

(1) Je ne connais qu'un seul mode de dosage du cobalt qui soit exact : il consiste à faire entrer ce métal dans une combinaison saline qui soit immédiatement réductible par l'hydrogène et à doser, par conséquent, le cobalt à l'état métallique sans employer d'alcali [Fremy, *Recherches sur le cobalt* (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXXV)].

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LI et LII (1851).

(3) *Sur les amalgames de cobalt et de nickel,* par M. Damour (*Annales des Mines*, 3e série, t. XV).

encore être pyrophorique lorsqu'on l'obtient à 440°, le nickel ne l'est déjà plus à 350°.

OXYDES DE COBALT.

La réduction de l'hydrate de sesquioxyde de cobalt se fait à peu près à la même température que celle de l'oxyde hydraté de nickel. Entre 190° et 200°, on recueille déjà de la vapeur d'eau. A 250°, on obtient le cobalt métallique. Il se présente alors sous l'aspect d'une poudre noirâtre pyrophorique à la température ordinaire. Si, au lieu de maintenir l'oxyde à réduire à une température inférieure à 250°, on opère la réduction vers 700°, il reste une substance d'un gris cendré qui commence à s'agglutiner et qui n'est jamais pyrophorique.

J'ai préparé l'amalgame de cobalt comme celui de nickel, en décomposant par la pile le protochlorure de cobalt en présence d'une électrode négative en mercure. Cet amalgame, distillé à une température très peu supérieure à 350°, ne m'a jamais donné de cobalt pyrophorique. Ce corps doit donc être préparé à une température inférieure à 350°. Par sa combustion au contact de l'air, le cobalt pyrophorique donne une poudre noire formée en majeure partie d'oxyde magnétique Co^3O^4.

Sous le rapport de la facilité de son oxydation, le cobalt occupe une place intermédiaire entre le fer et le nickel. On sait avec quelle rapidité l'hydrate de protoxyde de fer, précipité par un alcali d'une de ses combinaisons, se transforme au contact de l'air en hydrate de sesquioxyde. L'hydrate de cobalt, dans les mêmes conditions, peut aussi se suroxyder [1], mais la réaction se fait beaucoup plus

[1] Sans vouloir méconnaître ici les rapports qui tendent à rapprocher ces deux métaux l'un de l'autre, on peut dire cependant que les oxydes formés par le cobalt et le nickel présentent dans leurs propriétés des différences assez nombreuses. Ainsi, le protoxyde de nickel obtenu par voie

lentement; elle exige plusieurs heures. L'hydrate de protoxyde de nickel, précipité par la potasse, même porté à l'ébullition pendant cinq ou six heures, ne fixe pas d'oxygène.

Je dois faire remarquer que l'oxyde de cobalt stable, à haute température, est le protoxyde et non pas l'oxyde salin. Si l'on porte un oxyde de cobalt à la température de fusion de l'argent, à 1000°, on obtient l'oxyde Co^3O^4; si on le calcine fortement au moyen du chalumeau, on obtient le protoxyde CoO ([1]). Par une forte élévation de température, l'oxyde salin perd donc de l'oxygène.

Le protoxyde de cobalt préparé par réduction est une poudre de couleur foncée, très facilement oxydable. Si on le chauffe légèrement dans une capsule de platine au contact de l'air, il devient incandescent et se transforme en sesquioxyde. Si l'on continue à élever la température, son poids diminue et il revient à l'état d'oxyde magnétique.

OXYDES DE CHROME.

On sait que le sesquioxyde de chrome est stable dans une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone aux plus hautes températures que nous puissions produire. Il est donc impossible de préparer les différents composés oxygénés de ce métal par la réduction de l'oxyde Cr^2O^3; mais, si l'on considère ce sesquioxyde Cr^2O^3, on trouve pour ce composé, suivant la température à laquelle il a été obtenu, des différences bien plus profondes que celles que

---

humide est stable et ne s'oxyde pas à l'air, tandis que le protoxyde de cobalt absorbe rapidement l'oxygène et se change en un oxyde intermédiaire plus oxygéné que le protoxyde [Fremy, *Recherches sur le cobalt* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 257)].

([1]) Russel avait démontré déjà que le protoxyde pouvait se former par une calcination d'un oxyde de cobalt dans un courant d'acide carbonique (*Journal of the chemical Society*, t. I).

nous avons rencontrées pour les diverses variétés d'oxyde de fer.

J'ai préparé du sesquichlorure de chrome, soit en traitant le chromate de plomb par l'alcool et l'acide chlorhydrique, soit en saturant du bichromate de potasse d'acide sulfureux. J'ai préparé, d'autre part, une solution de sesquichlorure de chrome sublimé au moyen d'une petite quantité de protochlorure, saturée ensuite de chlore. Les trois solutions ont été précipitées séparément par un léger excès d'ammoniaque. Chacun des précipités a été maintenu deux heures à l'ébullition ; on a ensuite lavé plusieurs fois par décantation à l'eau bouillante; on a jeté sur un filtre et lavé dix fois par filtration à l'eau chaude. Enfin l'oxyde a été séché à l'étuve à 100°. Il a été ensuite détaché du filtre, porphyrisé, et l'on a recommencé par deux fois sur cette poudre le traitement que l'on vient d'indiquer. J'estime que dans ces conditions on peut considérer l'oxyde comme pur. On obtient ainsi un sesquioxyde qui retient plus ou moins d'eau, suivant la température à laquelle il a été desséché, mais dont les propriétés sont les mêmes quel que soit le mode de préparation.

Lorsque l'on maintient cet hydrate vers le rouge sombre dans un courant de gaz inerte sec, azote ou acide carbonique, il perd son eau d'hydratation et l'on obtient du sesquioxyde de chrome anhydre. Si l'on chauffe davantage ce sesquioxyde, on sait qu'il devient tout à coup incandescent et qu'à partir de ce moment il est plus difficilement attaquable par les acides.

En plaçant du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un tube de verre maintenu à la température constante de 440° et traversé par un courant d'hydrogène sulfuré, de chlore sec, de vapeurs de brome ou d'oxygène, on n'observe, après plusieurs heures d'expérience, aucune variation dans l'état de la poudre employée. La composition et l'aspect du sesquioxyde n'ont en rien changé.

Vient-on à répéter la même expérience sur le sesquioxyde de chrome non calciné, le résultat est tout différent.

Action de l'hydrogène sulfuré. — En maintenant à la température de 440° le sesquioxyde non calciné dans un courant d'hydrogène sulfuré humide, on obtient, après plusieurs heures, une poudre amorphe d'un noir marron, dont la composition répond à la formule Cr^2S^3. Cette substance est très difficilement attaquable par les acides, excepté par l'acide azotique et surtout l'eau régale, qui la dissolvent en donnant une solution chromique. Chauffée légèrement dans un courant de chlore, elle devient incandescente et se transforme en sesquichlorure de chrome. Calcinée au contact de l'air, elle dégage de l'acide sulfureux et laisse un résidu vert de sesquioxyde; à l'abri de l'air, elle dégage du soufre et fournit un composé moins sulfuré. Lorsque l'on maintient à une haute température ce sesquisulfure dans un courant d'hydrogène, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et du soufre et il reste une poudre noire qui a la composition du protosulfure.

Action de l'oxygène. — L'action de l'oxygène est aussi très différente sur les deux variétés de sesquioxyde de chrome. C'est ainsi, par exemple, que le sesquioxyde de chrome non calciné, chauffé modérément au contact de l'air, peut fixer de l'oxygène et donner une poudre de couleur foncée dont la composition centésimale se rapproche beaucoup de la formule $Cr\,O^2$. Ce fait avait été signalé par Krüger (1). Nous retrouvons ici pour le sesquioxyde de chrome non calciné une propriété semblable à celle que présentent certains oxydes de cobalt et de nickel, qui, chauffés en présence de l'oxygène vers 500°, peuvent passer à un état supérieur d'oxydation.

Dans un tube de verre maintenu à 440°, j'ai placé du sesquioxyde de chrome non calciné et j'ai fait traverser le

(1) KRUGER, *Annuaire de Chimie.*

tube par un courant d'oxygène sec ou saturé de vapeur d'eau. J'ai obtenu ainsi, après plusieurs heures, une poudre grise, de poids constant, dont la composition, déduite de la calcination de l'oxyde, rappelait celle du bioxyde CrO^2.

Cette matière est d'un gris foncé; par la calcination elle dégage de l'oxygène et reproduit le sesquioxyde Cr^2O^3. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique ou un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, elle dégage du chlore. Ce caractère la rapproche bien du bioxyde de manganèse MnO^2. Chauffée à l'abri de l'air, avec de la potasse caustique, elle donne du chromate de potasse et du sesquioxyde de chrome.

Action du chlore. — Lorsque l'on maintient du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un courant de chlore sec ou humide à la température d'ébullition du soufre, à 440°, l'oxyde n'est pas attaqué. Si l'on répète l'expérience en employant un courant de chlore sec et de l'hydrate de sesquioxyde de chrome que l'on porte progressivement jusqu'à la température de 440°, on voit d'abord de la vapeur d'eau se dégager; puis, lorsque la température est voisine de 440°, d'abondantes vapeurs rouges apparaissent et viennent se condenser en un liquide ayant l'odeur caractéristique de l'acide chlorochromique CrO^2Cl.

Ce liquide se décompose au contact de l'eau en donnant une solution rouge, qui, traitée par le sous-acétate de plomb, donne un précipité de jaune de chrome, par l'eau de baryte un précipité jaune clair, par l'alcool à l'ébullition une solution verte laissant précipiter par les alcalis ou le sulfhydrate d'ammoniaque de l'hydrate de sesquioxyde de chrome. Enfin, agité avec de l'éther et de l'eau oxygénée, ce liquide fournit la coloration caractéristique de l'acide perchromique. On obtient donc bien, dans ces conditions, des vapeurs d'acide chlorochromique.

Voyons maintenant comment peut s'expliquer cette réac-

tion. Si nous faisons passer à 440° un courant de chlore parfaitement sec sur du sesquioxyde de chrome anhydre, mais non calciné, l'oxyde est attaqué; mais on n'obtient plus d'acide chlorochromique. Le sesquioxyde est partiellement transformé en sesquichlorure de chrome. La transformation n'est complète que si l'on enlève par des lavages à l'eau additionnée de protochlorure le sesquichlorure qui s'est formé et qui, en recouvrant l'oxyde, rend beaucoup plus lente une attaque ultérieure.

Si, au lieu d'employer du chlore sec, on fait agir à 440 un courant de chlore saturé de vapeur d'eau à une température de 8° ou 10°, les vapeurs d'acide chlorochromique se produisent avec abondance. Une assez grande quantité de chrome est ainsi entraînée à l'état de combinaison volatile. La poudre marron résidu de cette opération, lavée, séchée avec soin et placée dans les mêmes conditions, fournit de nouveau de l'acide chlorochromique. En faisant barboter le chlore dans de l'eau portée à la température de 20°, on n'obtient qu'une très petite quantité d'oxychlorure CrO^2Cl, bien que le sesquioxyde soit encore attaqué.

Lorsque l'on fait agir ce même courant de chlore saturé d'eau à 10° sur du sesquichlorure de chrome maintenu à 440°, il se forme encore de l'acide chlorochromique. Au contraire, un gaz inerte comme l'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 10°, passant sur du sesquichlorure de chrome à 440°, ne produit pas de vapeurs rouges.

Enfin, si l'on analyse l'hydrate de sesquioxyde de chrome obtenu précédemment et desséché à 440°, on remarque que l'oxyde ainsi préparé n'est pas anhydre et qu'il renferme encore de 5 à 10 pour 100 d'eau.

Ces différentes réactions expliquent facilement l'expérience qui nous a servi de point de départ.

Sous l'action du chlore sec, le sesquioxyde de chrome anhydre qui n'a pas subi le phénomène d'incandescence,

qui le rend difficilement attaquable par les acides, se transforme en sesquichlorure de chrome; mais, s'il se trouve alors à 440°, soit dans le courant de chlore, soit dans l'oxyde, une certaine quantité d'eau, cette eau sera décomposée, et il se produira de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorochromique [1] :

$$Cr^2O^3 + nCl = Cr^2Cl^3 + 3O + (n-3)Cl.$$
$$Cr^2Cl^3 + 4HO + nCl = 2CrO^2Cl + 4HCl + (n-3)Cl.$$

L'oxygène nécessaire à la formation de l'acide chlorochromique provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le chlore à 440°. Chaque fois qu'à cette température l'oxygène et le sesquichlorure de chrome se trouveront en présence, l'oxychlorure CrO^2Cl tendra à se former. On obtient en effet des vapeurs rouges en faisant passer, à la température d'ébullition du soufre, un courant d'oxygène sec sur du sesquichlorure Cr^2Cl^3.

Si l'on arrête l'action du chlore humide sur le sesquioxyde de chrome non calciné au moment où se dégagent d'abondantes vapeurs rouges, et que l'on ait soin de chasser l'excès de chlore par un courant longtemps maintenu d'acide carbonique pur et sec, on obtient, en place du sesquioxyde, une poudre brune dont la composition se rapproche des oxychlorures de Moberg. Ce corps est un produit intermédiaire moins oxydé que l'acide chlorochromique et décomposable par l'eau.

Cette formation d'acide chlorochromique semble assez curieuse, puisque, à cette température de 440°, la réaction est inverse de ce qu'elle serait au rouge vif. On sait, en effet, que si l'on fait passer dans un tube de porcelaine fortement chauffé des vapeurs d'acide chlorochromique,

---

(1) La vapeur d'eau ne devra se trouver qu'en petite quantité en présence du sesquioxyde de chrome et de l'acide chlorochromique, un excès de cette vapeur détruisant l'oxychlorure formé.

ce dernier corps, par sa décomposition, fournit du chlore et du sesquioxyde de chrome cristallisé.

La vapeur de brome, dans les mêmes conditions, attaque aussi le sesquioxyde de chrome.

Je n'ai pas à insister sur ces phénomènes; ces déplacements réciproques entre l'oxygène et les éléments halogènes unis aux métaux ont été étudiés d'une façon magistrale par M. Berthelot dans sa Statique chimique [1].

Les différences que présentent les deux sesquioxydes de chrome à 440° en présence de l'hydrogène sulfuré, du chlore et de l'oxygène sont plus accusées que celles que présentent les différentes variétés allotropiques de protoxyde, d'oxyde magnétique et de sesquioxyde de fer. Le sesquioxyde de chrome devra donc être regardé comme le type de ces oxydes dont le changement de propriétés coïncide avec un dégagement de chaleur.

SUR L'AMALGAME DE CHROME [2].

Comme il était facile d'obtenir du fer pyrophorique par distillation de l'amalgame de fer, j'ai pensé qu'il serait in-

---

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 480.

(2) Lorsque j'ai publié, aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, un résumé de mes recherches sur les amalgames de chrome, de fer, de cobalt et de nickel, j'avais employé pour préparer l'amalgame de chrome un procédé semblable à celui indiqué par Schœnbein pour obtenir l'amalgame de manganèse (action de l'amalgame de sodium sur le chlorure métallique). En complétant les recherches bibliographiques relatives à l'histoire de ce groupe de métaux, j'ai rencontré dans le *Philosophical Magazine* un Mémoire de M. C.-W. Vincent indiquant ce procédé de préparation de l'amalgame de chrome. Je cite textuellement la traduction de la partie de la Note de M. Vincent relative à ce fait : « Dans le cours de quelques expériences faites avec l'amalgame de sodium, il me vint à l'idée qu'il pouvait être employé avec avantage comme un moyen facile de réduction pour quelques-uns des métaux qui ne sont pas facilement obtenus par les procédés métallurgiques ordinaires. En ajoutant à une solution de chlorure de chrome de l'amalgame de sodium, j'ai trouvé que,

téressant de voir si le chrome donnerait des résultats semblables.

J'ai préparé l'amalgame de chrome en faisant réagir le chlorure, le bromure ou l'iodure de chrome sur l'amalgame de sodium. L'amalgame semble plus concentré lorsqu'on emploie l'iodure. Pour être certain qu'il ne reste pas de sodium dans le produit obtenu, on maintient l'amalgame pendant une heure environ dans l'eau bouillante, en agitant de loin en loin.

Cet amalgame est liquide; moins fluide que le mercure, il se recouvre à l'air d'une couche noire d'oxyde. Il se décompose lentement en présence de l'air sec, plus rapidement en présence de l'eau.

Chauffé à une température supérieure à 350°, dans un courant d'hydrogène, il laisse comme résidu du chrome métallique, se présentant sous l'aspect d'une substance noire, amorphe, très peu agglutinée, qui, chauffée au rouge sombre sur la lame de platine, devient tout à coup incandescente en se transformant en sesquioxyde de chrome vert. Si l'on a soin de n'élever la température qu'à 350° ou 355° au moment de la distillation, le métal prend feu au contact de l'air lorsqu'on le retire du tube encore un peu chaud.

Le métal ainsi obtenu est inattaquable par l'acide sulfurique concentré bouillant, mais il se dissout dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide azotique monohydraté contenant des vapeurs d'hypoazotide. L'acide chlorhydrique l'attaque assez lentement à chaud, en dégageant de l'hydrogène. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il donne des étincelles brillantes, devient incandescent en

---

malgré une perte considérable de sodium, il restait néanmoins un amalgame de chrome, et qu'en distillant ce dernier dans un tube recourbé rempli de vapeur de naphte on obtenait ce métal dans un grand état de division. » [*Reduction of chromium from solution of the chloride*, by C.-W. Vincent (*Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 328)].

courant sur la surface du liquide comme un globule de sodium sur l'eau. Chauffé au rouge sombre dans un courant d'acide carbonique sec, il se transforme en sesquioxyde de chrome.

En résumé, le chrome obtenu par cette méthode est plus oxydable que celui préparé par M. Henri Sainte-Claire Deville [1]. Ce savant, en réduisant l'oxyde de chrome par le charbon, a obtenu un métal « attaqué très facilement à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique, à peine par l'acide sulfurique dilué et pas du tout par l'acide azotique, soit faible, soit concentré ».

ESSAI DE CLASSIFICATION DES MÉTAUX DE LA FAMILLE DU FER.

Si l'on envisage les cinq métaux suivants, chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel, on voit qu'ils forment, dans une classification naturelle, un groupe parfaitement délimité.

Les sulfates de protoxyde de ces cinq métaux, déjà isomorphes entre eux, donnent avec les sulfates alcalins des sels doubles isomorphes avec les sulfates magnésiens.

Les sulfates de sesquioxyde de chrome, de manganèse et de fer donnent avec les sulfates alcalins des sels doubles isomorphes des aluns.

Les trois premiers métaux, chrome, manganèse et fer, semblent se rapprocher de l'aluminium, tandis que les deux derniers, cobalt et nickel, par l'ensemble de leurs propriétés, sont plutôt voisins du magnésium et du zinc.

Ces différences pourraient, au premier abord, faire scinder en deux parties ce groupe si naturel. J'estime que ce serait à tort.

---

(1) *Mémoire sur la production des températures très élevées*, par M. Henri Sainte-Claire Deville (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 182).

	ÉQUIVALENTS.	DENSITÉS.	OXYDE FIXE à haute température en présence de l'air.	OXYDES.	CHLORURES.
Chrome	26,25	6 à 6,8	Cr^2O^3	CrO Cr^3O^4 Cr^2O^3 CrO^2 CrO^3 Cr^2O^7	$CrCl$ Cr^2Cl^3
Manganèse	27,50	7,138-7,206 (Brunner)	Mn^3O^4	MnO Mn^3O^4 Mn^2O^3 MnO^2 MnO^3 Mn^2O^7	$MnCl$ Mn^2Cl^3 $MnCl^2$
Fer	28,00	7,25 fondu 7,4 à 7,9 forgé	Fe^3O^4	FeO Fe^3O^4 Fe^2O^3 FeO^3	$FeCl$ Fe^2Cl^3
Cobalt	29,50	8,513 (Berzélius) 8,17 (Lampadius)	CoO	CoO Co^3O^4 Co^2O^3 CoO^3 ?	$CoCl$ Co^2Cl^3
Nickel	29,50	8,279 (Richter) 8,38 (Tupputi) 8,575 (Thomson)	NiO	NiO Ni^3O^4 Ni^2O^3	$NiCl$

En effet, si l'on groupe ces cinq métaux de la façon suivante : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel, ainsi que je l'ai fait dans le Tableau ci-contre, on remarque entre leurs propriétés une certaine liaison et un certain ordre qui sembleraient devoir être conservés dans une classification naturelle. Cet ordre a déjà été adopté du reste par M. Schützenberger dans son important *Traité de Chimie générale* [1].

Le chrome, qui est le plus infusible de ces cinq métaux [2], a un sesquioxyde indécomposable par la chaleur, qui a des rapports avec l'alumine. Il forme avec l'oxygène une combinaison nettement déterminée, l'acide chromique, qui donne des sels parfaitement définis.

Le manganèse donne bien avec l'oxygène un composé correspondant, l'acide manganique, mais il n'a pu être séparé des bases.

Pour ce qui est de l'acide ferrique, on a jusqu'ici beaucoup trop de difficultés à préparer ses combinaisons salines pour songer à l'isoler.

L'acide cobaltique n'est signalé dans les Ouvrages de Chimie qu'accompagné d'un point d'interrogation.

Si l'on considère quels sont les oxydes de ces différents métaux stables à haute température en présence de l'air, on trouve que la stabilité va en diminuant du sesquioxyde au protoxyde. L'oxyde de chrome obtenu par calcination est toujours le sesquioxyde R^2O^3; pour le manganèse et le fer, c'est l'oxyde salin R^3O^4; pour le cobalt et le nickel, ce n'est plus que le protoxyde RO. Les propriétés de la plupart de ces oxydes varient suivant la température à laquelle ils sont obtenus.

Les densités de ces métaux suivent une marche crois-

---

[1] SCHUTZENBERGER, *Traité de Chimie générale*, t. I, p. 586.

[2] Tous mes essais me portent à croire que le chrome bien exempt de silicium et de charbon est plus infusible que le platine (H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Mémoire sur la production des températures très élevées*).

sante : pour le chrome elle est de 6 à 6,8 ; pour le manganèse, 7,138 à 7,206 ; pour le fer, 7,4 à 7,9 ; le cobalt, 8,513 ; le nickel, 8,575.

Il en est de même pour les équivalents, sauf pour ceux du cobalt et du nickel qui ont la même valeur [1].

Enfin, si l'on compare les quantités de chaleur dégagées dans la formation de leurs oxydes [2], on voit encore dans le Tableau suivant, dû à Thomsen, que ces métaux se groupent dans le même ordre :

	Solide.
MnO hydraté	47,4
FeO »	34,5
CoO »	32
NiO »	30,7

Les quantités de chaleur dégagées dans la formation des chlorures, des bromures et des iodures [2] (Thomsen et Berthelot), conduisent aux mêmes résultats :

	Solide.	Dissous.
MnCl	56	64
FeCl	41	50
CoCl	38,2	47,4
NiCl	37,3	46,8

Il en est de même pour la formation des sulfures [2] :

Sulfure de manganèse solide	+ 22,6	(Berthelot)
» de fer »	+ 11,9	(Berthelot)
» de cobalt »	+ 10,9	(Thomsen)
» de nickel »	+ 9,7	(Thomsen)

Les propriétés générales de ces cinq métaux, celles de

---

[1] L'équivalent du nickel demeure donc représenté par le nombre 29,5. De plus, si mes expériences sont exactes, et j'ai porté sur ce point toute mon attention, les équivalents du cobalt et du nickel sont égaux [*Mémoire sur les équivalents des corps simples*, par J. Dumas (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 129)].

[2] Berthelot, *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, t. I, p. 377, 378, 381.

leurs composés, ainsi que les conditions thermiques de formation de leurs oxydes, sulfures, chlorures, bromures et iodures, nous conduisent donc à les classer dans l'ordre suivant : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

Pendant ces recherches assez longues, je me suis adressé bien souvent aux savants qui avaient particulièrement étudié cette question et dont la bienveillance et les bons conseils ne m'ont jamais fait défaut. Je prie MM. Sainte-Claire Deville, Debray et Troost d'accepter le témoignage de ma profonde reconnaissance.

CONCLUSIONS.

1. Les métaux de la famille du fer se groupent dans l'ordre suivant : chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel.

2. Lorsque l'on réduit un peroxyde par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, on obtient, pour une suite de températures successives, les différents oxydes intermédiaires entre le peroxyde et le corps stable dans l'hydrogène ou l'oxyde de carbone à la température de la réduction.

3. Les propriétés des oxydes ainsi obtenus diffèrent, en général, de celles des oxydes préparés par les autres procédés. C'est ainsi que l'on peut préparer par réduction un protoxyde de manganèse pyrophorique à 140° et un protoxyde de nickel s'oxydant au contact de l'air à la température ordinaire.

4. Il existe deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique et deux variétés allotropiques de protoxyde de fer.

5. On peut obtenir par distillation de leurs amalgames du chrome et du manganèse pyrophoriques.

6. L'action du chlore, de l'hydrogène sulfuré et de l'oxygène sur le sesquioxyde de chrome est différente suivant qu'il a été ou non calciné.

LE ZINC,

SON EXISTENCE A L'ÉTAT DE DIFFUSION COMPLÈTE DANS TOUTES LES ROCHES DE LA FORMATION PRIMORDIALE ET DANS LES DÉPOTS QUI RÉSULTENT DE LEUR DESTRUCTION. — CONSÉQUENCES PRINCIPALES DE CE FAIT : 1° EXISTENCE CONSTANTE DU ZINC DANS LES EAUX DES MERS MODERNES ET DES MERS ANCIENNES; 2° ORIGINE ET MODE DE FORMATION DES MINERAIS DE ZINC; 3° GROUPE DES MINERAIS A GANGUE DE SULFATE DE BARYTE;

Par M. DIEULAFAIT,

Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

INTRODUCTION.

Les recherches qui font l'objet du Mémoire actuel ont été exécutées d'après le plan général arrêté à l'avance et déjà suivi dans mes précédentes études [1]. J'ai recherché le zinc dans une nombreuse série de roches systématiquement réparties dans toute l'épaisseur de la formation primordiale, puis dans les dépôts sédimentaires dérivant directement de ces roches. La première Partie de ce Mémoire est consacrée à l'exposition des faits révélés par cette étude et à faire connaître les conclusions qui en résultent. Dans la seconde Partie, je prends quelques-unes des conséquences générales qu'entraînent ces conclusions, et j'examine dans quelle mesure elles sont confirmées par l'expérience et par l'observation. Enfin, examinant le groupe des minerais à gangue de sulfate de baryte, je marque une première étape dans la voie que je poursuis.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XV, XVII, XVIII.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHE DU ZINC DANS LA FORMATION PRIMORDIALE.

CHAPITRE I.

MÉTHODE DE RECHERCHE.

Pour le traitement des roches et la concentration du zinc, j'ai employé la même méthode et les mêmes agents que pour rechercher et concentrer le cuivre, l'oxyde de zinc étant soluble dans l'ammoniaque. Je renvoie donc à mon Mémoire sur le cuivre ([1]) pour tout ce qui est relatif à la marche des opérations, aux précautions et aux vérifications employées afin d'être certain que mes réactifs ne contenaient pas de zinc, ce qui est du reste beaucoup plus facile à réaliser que pour le cuivre.

La roche, pulvérisée, était traitée par l'eau régale, puis par l'ammoniaque en petit excès; le zinc, s'il existait, passait dans la liqueur alcaline. Si la roche n'était pas calcaire, la liqueur alcaline était évaporée à siccité; dans le cas contraire, cette liqueur était soumise à un courant d'hydrogène sulfuré et abandonnée vingt-quatre heures dans un tube d'essai placé verticalement; le précipité était alors isolé en enlevant à l'aide d'un petit siphon le liquide surnageant. C'est dans ces résidus et ces précipités que j'ai recherché le zinc.

Une première série d'essais, destinée à fixer des points de repère absolument certains, a été faite avec 200^{gr} de roche pour chaque type; mais les résultats que j'ai obtenus m'ont montré qu'un poids de 50^{gr} serait en général bien suffisant pour permettre de reconnaître le zinc avec certitude.

Moyen de reconnaître le zinc. — L'ensemble des faits que ce Mémoire est destiné à faire connaître montre que le zinc est extrêmement diffusé dans la nature et qu'il existe

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII.

même en quantités relativement notables dans de vastes horizons, en particulier dans les schistes houillers de toutes les régions, comme on le verra dans le Chapitre III. Si ce grand fait général ne semble pas même avoir été soupçonné jusqu'à ce jour, cela tient certainement en grande partie à cette circonstance que toutes les réactions chimiques du zinc sont peu sensibles et surtout peu caractéristiques; aussi n'aurais-je jamais entrepris ce travail si je n'avais trouvé dans l'analyse spectrale un moyen absolument certain de reconnaître la présence du zinc au sein des mélanges les plus complexes.

L'analyse spectrale à l'aide du brûleur est impuissante à déceler la présence de petites quantités de zinc, mais il en est tout autrement quand on emploie l'étincelle d'un appareil d'induction. Dans ces conditions, le zinc montre un spectre à lignes bien définies, dont un groupe (β 88,00, γ 150,05, δ 152,58 des dessins de M. Lecoq de Boisbaudran) est absolument caractéristique. Ce groupe n'est pas seulement bien défini, il est encore très sensible. En effet, le mode opératoire que j'ai mis en usage et les dispositifs que j'ai employés permettent de reconnaître, avec une certitude absolue, $\frac{1}{100000}$ de gramme de zinc dans une goutte de liquide, alors même que ce liquide tient en dissolution, à côté du zinc, les substances les plus variées.

CHAPITRE II.

FORMATION PRIMORDIALE.

J'ai examiné :

I. — *Porphyres.*

1° Les 88 échantillons de porphyres déjà étudiés au point de vue du cuivre [1].

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 354.

2° Les 90 échantillons suivants :

Vallée du Golo (Corse)	12
Col de Prunella (Corse)	11
Tinna (Corse)	22
Monte Cinto (Corse)	10
Monte Padro et région (Corse)	35

II. — *Granits.*

1° Les 64 échantillons étudiés au point de vue du cuivre [1].

2° Les 132 échantillons suivants :

Granit de Vire (Calvados)	12
Caporalino (Corse)	6
Bains de Guagno (Corse)	22
Monte Rotondo (Corse)	13
Vico (Corse)	15
Soccia (Corse)	11
Monte d'Oro (Corse)	9
Bogognano (Corse)	14
Bastelica (Corse)	7
Ajaccio (Corse)	16
Mont Sinaï (protogyne à grain fin)	7

III. — *Gneiss.*

1° Les 65 échantillons étudiés au point de vue du cuivre [2].

2° Les 39 échantillons suivants :

Environs de Saint-Brieuc	8
Roche de pierre Scise (Lyon)	3
Gneiss graphitique (Canada)	5
Gneiss de Vermland (Suède)	8
Monts des Géants (Bohême)	2
Groenland	13

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 355.

(2) *Ibid.*, p. 355.

IV. — *Micaschistes.*

1° Les 28 échantillons étudiés au point de vue du cuivre ([1]).

2° Les 54 échantillons suivants :

Vallée de Gunter	9
Grand Saint-Bernard	11
Col de l'Arche	9
Canada	11
Région de Coutances (Manche)	14

V. — *Talcschistes.*

Entre Hyères et Saint-Nazaire (Var)	58
Simplon (talcschistes pailletés)	11
Toscane (talcschistes lustrés)	18
Toscane (pierre réfractaire)	11
Environs de Cherbourg	14

VI. — *Stéaschistes.*

Stéaschistes talqueux près du sommet du Grimsel	28
Vallée du Golo (Corse)	14

Résultats obtenus. — Les 714 échantillons compris dans les six divisions précédentes, et qui sont répartis dans toute l'épaisseur de la formation primordiale, m'ont presque tous donné, avec 50^{gr} de roche, du zinc parfaitement reconnaissable; ce n'est que dans un nombre de cas très restreint qu'il m'a fallu élever la dose de la roche et la porter parfois jusqu'à 100^{gr} pour voir apparaître le zinc d'une façon absolument nette. En outre, sur ces 714 échantillons, 467 ont été pris par moi-même sur les lieux, bien en place, et toujours dans des régions où l'on n'avait jamais signalé, même à l'état d'indice, la présence de minerais de zinc.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* t. XVIII, p. 356.

L'ensemble des faits exposés dans le Chapitre actuel conduit donc à cette conclusion, que je puis formuler sans restriction : *le zinc existe à l'état de diffusion complète dans toute la série des roches dont la réunion constitue la formation primordiale.*

Ce premier résultat entraîne, en particulier, une conclusion immédiate : c'est que les terrains sédimentaires inférieurs (silurien, devonien, carbonifère, permien), étant constitués par des matériaux exclusivement empruntés à la formation primordiale, doivent aussi renfermer du zinc à l'état de diffusion complète. C'est ce qui va d'abord être examiné.

CHAPITRE III.

TERRAINS SÉDIMENTAIRES INFÉRIEURS.

Les schistes compris dans cette division appartiennent aux temps paléozoïques ; ils commencent avec le silurien le plus inférieur, tel qu'il est défini en Europe, et s'étendent jusqu'à la base du trias, qu'ils envahissent même quelquefois. Ils se présentent sous deux aspects absolument différents. Dans certaines régions, ce sont des schistes argileux parfaitement stratifiés, alternant souvent avec des grès, et toujours riches en débris organiques. Dans d'autres régions, ce sont des schistes lustrés, sans restes organiques discernables, et qu'il est souvent très difficile de séparer des véritables stéaschistes infra-siluriens. Dans l'un comme dans l'autre cas cependant, les matériaux constitutifs ont une origine commune : ils proviennent les uns et les autres de la destruction et du transport par l'action des eaux des roches de la formation primordiale. Il y a toutefois à faire entre ces deux groupes une distinction capitale. Les schistes argileux fossilifères se sont déposés *dans une mer normale,* à l'état de vases absolument comparables à celles qui se déposent dans les estuaires de la période moderne ; de plus, ces schistes, au moment où ils se déposaient, étaient impré-

gnés de matières organiques qui s'y trouvent encore en partie aujourd'hui. Il s'est donc produit dans l'épaisseur de ces vases, et dès l'origine, un ensemble de réactions de l'ordre purement chimique, identiques à celles qui se produisent encore de nos jours dans les mêmes conditions, réactions dont l'un des résultats est la formation de sulfures, et en particulier d'hydrogène sulfuré. Comme, d'un autre côté, les eaux qui imprégnaient ces vases et qui les recouvraient contenaient en dissolution de petites quantités de substances métallifères, en particulier du zinc, ces substances, sous l'influence des sulfures solubles, étaient extraites des eaux et allaient se mêler aux vases. Ces vases, à leur tour, sous l'influence du temps, sont devenues des schistes; mais elles ont conservé les sulfures métalliques qu'elles avaient reçus quand elles étaient à l'état de vases.

Les schistes de la seconde catégorie sont dans des conditions bien différentes : ils renferment infiniment moins de matière organique que les premiers ; bien que très variés d'aspect et même de composition, ils ne montrent jamais ces alternances tranchées et ces grandes différences qu'on remarque entre les schistes et les grès des terrains fossilifères. Ce qui ressort, comme impression générale, de leur étude sur les lieux, c'est qu'ils ont été formés au sein d'eaux dont la composition salifère n'était pas celle d'une mer normale et dans des conditions dynamiques qui n'ont pas dû notablement varier pendant la durée de ces dépôts. Cela étant, les diverses assises de schistes lustrés de cette grande division ne devront pas offrir de différences bien notables au point de vue de la teneur en substances métallifères et particulièrement en zinc, tandis que les assises schisteuses fossilifères, d'origine boueuse, devront, au contraire, être plus riches en substances métallifères. J'ai soumis ces conclusions au contrôle de la vérification, et je me suis trouvé ainsi amené à étudier d'une manière toute spéciale la formation houillère, puisque c'est là surtout que règnent

les schistes imprégnés de matières organiques; mais, d'un autre côté, j'étais conduit à effectuer cette même étude par des raisons d'un ordre non moins important et absolument indépendantes des précédentes. C'est, en effet, en plein terrain carbonifère que se rencontre une portion considérable des minerais de zinc exploités en Europe.

I. — Schistes lustrés sans fossiles.

Les schistes compris dans cette division présentent, en particulier, un énorme développement sur les deux versants des Alpes, sur la côte occidentale de l'Italie, dans la moitié orientale de l'île de Corse et dans tout le nord de l'Algérie.

J'ai examiné :

	Échantillons.
Mont Viso (versant italien)	14
Briançonnais	22
Toscane	17
De la région de Bone	22
De Philippeville à	28
Du cap Corse à Corte	52

J'ai recueilli moi-même ces 155 échantillons sur les lieux, bien en place, en vue des recherches dont ce Mémoire constitue un Chapitre.

Résultats obtenus. — Tous ces échantillons m'ont donné du zinc de la manière la plus nette avec 50^{gr} de roche, et le plus souvent avec moins de 20^{gr}.

II. — Schistes fossilifères.

I. — *Silurien.*

	Échantillons.
Silurien inférieur de Bohême	21
Silurien supérieur de Bohême	8
Silurien d'Angers	23
Silurien des Ardennes	11
Silurien d'Autun	26
Phyllades ? entre Cherbourg et Valognes	6

	Échantillons.
Phyllades ? de Châteaulin	4
Schistes ardoisiers de Labassère (Pyrénées).	9
Schistes ardoisiers, route de St-Sauveur (*id.*)	7

II. — *Devonien.*

	Échantillons.
Eiffel (bassin de Gerolstein), calcaire marneux	22
Eiffel (bassin de Mannagen)	11
Bords du Rhin (Lenne)	12
Givet	8
Sardaigne	14
Schistes micacés de la région de Foix	2

III. — *Carbonifère.*

	Échantillons.
Kabylie (chez les Beni-Yenni)	11
Kabylie, à 2^{km} du gisement précédent	12
Écosse (schistes à *Stigmaria*)	5
Région de Puget-Théniers (Alpes-Maritimes)	12
Environs de Quimper	2
Lardin (Dordogne)	7
A 5^{km} de Lardin	6
Langeac	7
Alais	9
Creusot	22
Blanzy	9
Decazeville	19
Robiac (Gard), cinq horizons	25
Sion (schistes anthracifères)	9
Liège	8
Mons	14
Galeria (Corse)	17
Osani (Corse)	9
Saarbruck	7
Bassin de Newcastle	17
Schistes à *Possidonomia Becheri* (Irlande)	5
Bassin de la Rhur (Westphalie)	8
Pilsen (Bohême)	4
Douetz (Russie)	7

IV. — *Permien.*

	Échantillons.
Mansfeld	8
Thuringe	7
Igonnatz	5
Autun	42
La Verre	11
Environs de Lodève (Hérault)	18
De Toulon à Fréjus	52

Résultats obtenus. — Avec un poids de 50^{gr} de roche, les 579 échantillons compris dans les quatre divisions précédentes m'ont permis, sans une seule exception, de reconnaître le zinc de la manière la plus complète; mais, en outre, dans aucun cas il n'a été nécessaire, pour obtenir ce résultat, d'employer la totalité du liquide zincifère. En particulier, pour un grand nombre d'échantillons des schistes houillers, j'ai pu très facilement reconnaître le zinc avec un dixième du liquide définitif, c'est-à-dire avec une quantité correspondant à peine à 5^{gr} de roche.

Le grand nombre de schistes houillers que j'ai examinés, leur répartition sur la surface entière de l'Europe et de l'Afrique septentrionale, d'un autre côté les résultats constamment positifs obtenus par leur étude ne peuvent laisser le moindre doute sur les conclusions à tirer : ils renferment du zinc à l'état de dissémination complète et en quantités relativement notables. Il en est exactement de même pour les terrains silurien, devonien et permien.

DEUXIÈME PARTIE.

QUELQUES CONSÉQUENCES DES FAITS EXPOSÉS DANS LA PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ZINC DANS LES MERS DE TOUS LES AGES ET CONCENTRATION DE CE MÉTAL DANS CERTAINS DE LEURS DÉPOTS.

Comme je l'ai déjà dit à propos du cuivre, l'eau, depuis son arrivée sur notre globe, a toujours et d'une manière constante, directement ou indirectement, remué et trituré les éléments des roches primordiales et dissous les substances solubles renfermées dans ces roches; c'est ce qui a eu lieu en particulier pour les substances métallifères, notamment pour le zinc, puisque ce métal existe à l'état de dissémination complète dans l'immense ensemble, épais de plus de 40 000^{m}, qui constitue la formation primordiale. Le zinc a donc dû exister dans les eaux des mers de tous les âges et persister même jusque dans celles de la période moderne; d'un autre côté, il a dû se précipiter en quantités plus ou moins considérables toutes les fois que les conditions voulues pour la production de ce phénomène se sont trouvées réalisées.

I. *Zinc dans les eaux des mers modernes.* — Le zinc n'a jamais été extrait des eaux des mers modernes; je ne crois même pas qu'il y ait jamais été directement cherché. Il y a plus : Forchhammer n'a pu réussir à en trouver des traces ni dans les coquilles des mollusques ni dans les produits coralligènes des mers de notre époque; il a seulement réussi à le reconnaître dans les cendres de deux plantes marines, le *Zostera maritima* et le *Fucus vesiculosus*.

Pour rechercher directement le zinc dans les eaux des mers modernes, j'ai opéré sur les eaux mères des marais

salants, comme je l'avais déjà fait pour le cuivre, puisque j'avais là des résidus d'eaux de mer naturelles très concentrées, et concentrées sous l'action seule de l'évaporation spontanée. J'ai réuni dans un résidu définitif tous les métaux précipitables par le sulfure de potassium, et c'est dans ce résidu que j'ai recherché le zinc.

J'ai opéré d'abord sur 1^{lit} d'eau mère à 38°B.; elle m'a fourni une quantité de zinc bien des fois supérieure à celle qui m'était nécessaire pour reconnaître ce métal de la manière la plus certaine. J'ai fait ensuite une série de déterminations en diminuant chaque fois la quantité d'eau mère : le zinc n'a pas cessé d'apparaître jusqu'au moment où je prenais seulement comme point de départ 25^{cc} d'eau à 38° B. En s'arrêtant à ce point, on voit que 25^{cc} de cette eau renferment au moins $0^{gr},00001$ de zinc, puisque, comme je l'ai établi, le spectre du zinc est encore parfaitement reconnaissable si la quantité de zinc dissous dans le liquide ne descend pas au-dessous de $\frac{1}{100000}$. Il y a donc dans 1^{lit} d'eau mère à 38° B. au moins $0^{gr},0004$ de zinc. Comme, d'un autre côté, 4^{lit} ou 5^{lit} d'eau mère à 38° B. représentent le résidu de 1^{mc} d'eau de mer naturelle [1], il y a, dans 1^{mc} d'eau de la Méditerranée, au moins $0^{gr},0016$ à $0^{gr},002$ de zinc; mais ce n'est là qu'un minimum, qui, comme pour le cuivre, sera notablement dépassé. En effet, une partie du zinc est déjà précipitée dans les boues (nous allons le voir tout à l'heure) quand les eaux mères arrivent à 38° B.; en outre, tout le zinc contenu dans les eaux mères n'est pas précipité par le sulfure qu'on ajoute.

II. *Zinc dans les boues marines.* — Rappelons d'abord un fait sur lequel j'ai déjà insisté : toutes les fois que des eaux marines sont complètement ou même partiellement isolées des océans, il se produit, sous l'influence réductrice de la matière organique toujours dissoute dans ces eaux et

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 333.

par la décomposition de cette matière elle-même, des quantités considérables de sulfures, qui précipitent, au moins en partie, les substances métalliques dissoutes dans les eaux. C'est ce qui a lieu pour le cuivre, comme je l'ai montré ailleurs ([1]); il devait en être de même pour le zinc, du moment où il était établi que des combinaisons de ce métal existaient dans les eaux des mers. C'est ce que l'expérience a complètement justifié. J'ai examiné à ce point de vue les boues des marais salants du littoral de la Méditerranée (Rognac, Berre, Martigues, Giraud), celles des anciens estuaires isolés, complètement on partiellement desséchés (Lavalduc, l'Olivier, Pourra, l'Estomac, Citis), enfin, sur la côte orientale de l'île de Corse, les estuaires d'Aléria, qui sont encore en communication avec la mer. Dans tous ces cas, les boues, desséchées et traitées comme une roche ordinaire, m'ont donné du zinc parfaitement reconnaissable avec des poids de vase qui, dans aucun cas, n'ont eu besoin de dépasser 20^{gr}. En réalité, il y a dans toutes ces boues des quantités de zinc bien des fois supérieures à celles qui existent dans le même volume d'eau mère, ce qui démontre bien que le zinc est extrait de ces eaux par l'action des sulfures.

III. *Dépôts d'estuaires dans les mers anciennes.* — Les dépôts schisteux du terrain houiller étudiés dans la première Partie de ce Mémoire sont de véritables dépôts d'estuaires dans le sens géologique que j'attache à ce mot. Tous, on l'a vu, renferment du zinc, et en quantité plus considérable que les roches de la formation primordiale. D'une manière générale, tous les dépôts marneux sont, à proprement parler, des dépôts d'estuaires, en ce sens que tous sont des dépôts de rivage. Aussi ils sont non seulement imprégnés de matières organiques, mais ils renferment l'association complète des combinaisons organiques et mi-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 362.

nérales qu'on trouve, d'une manière nécessaire, dans les boues des estuaires marins de la période moderne ; en particulier, ils sont toujours invariablement imprégnés de produits sulfurés. Ces dépôts marneux, qui constituent à eux seuls une partie très notable de la formation secondaire, doivent donc renfermer du zinc, et en quantités plus considérables que les calcaires purs. Je ne fais que poser ici la question ; on verra, dans un prochain Mémoire, dans quelle mesure cette conclusion se vérifiera. Je veux seulement examiner aujourd'hui un cas particulier, très important du reste par lui-même et ensuite par les conséquences que nous aurons à en tirer dans le Chapitre suivant : c'est celui des terrains salifères du trias.

IV. *Marnes salières du trias.* — J'ai recueilli moi-même, en vue des recherches actuelles, 128 échantillons de cargneules des horizons salifères du trias, depuis Bex (Suisse) jusqu'à Nice et depuis Nice jusqu'à Rodez. Non seulement tous ces échantillons m'ont fourni, avec 50^{gr} de roche, du zinc reconnaissable de la manière la plus complète, mais, dans un très grand nombre de cas, ce résultat a été obtenu avec un dixième du liquide définitif, c'est-à-dire avec une quantité correspondant à peine à 5^{gr} de roche. Ainsi les parties salifères du trias renferment du zinc, et en quantités relativement considérables, nouveau résultat général à joindre à ceux que j'ai déjà fait connaître pour appuyer l'idée que les substances salines existant en amas dans l'intérieur du globe ont été abandonnées par l'évaporation des eaux des anciennes mers.

CHAPITRE II.

ORIGINE ET MODE DE FORMATION DES MINERAIS DE ZINC.

Les minerais de zinc se rapportent à deux combinaisons, le sulfure et le carbonate, ce dernier toujours mélangé avec du silicate de zinc.

Au point de vue du gisement, les minerais de zinc occupent deux horizons différents. Le *zinc sulfuré* se trouve généralement dans les terrains anciens, et surtout dans la grande zone de contact entre les terrains anciens et les terrains secondaires. « Déjà nous avons indiqué, en décrivant le gisement des minerais de fer, le rôle que joue cette ligne de contact dans la production de ce métal. Il est peut-être plus important encore pour le sulfure de zinc, qui paraît avoir constamment accompagné l'épanchement des roches granitoïdes. Quelquefois il ne se présente qu'en veinules ou en rognons isolés; mais, dans plusieurs localités, la blende y existe avec une véritable abondance : nulle part ce phénomène n'est plus marqué que dans les Cévennes » (Dufresnoy, *Traité de Minéralogie*, t. III, p. 130). Le *zinc carbonaté* n'est pas inconnu dans les terrains anciens, mais son gisement ordinaire, celui qui fournit la partie de beaucoup la plus importante des minerais de zinc exploités, est au milieu de terrains sédimentaires d'âges paléozoïques absolument certains.

I. *Minerais de zinc des terrains anciens.* — Les faits généraux que j'ai exposés et développés pour expliquer la concentration des minerais de cuivre dans les terrains primordiaux sont de tous points applicables au zinc (voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 364 et suiv.). Je ferai seulement remarquer ici que les lignes de contact dont parle Dufresnoy dans la citation faite plus haut, et qui jouent un si grand rôle dans les conceptions de ce célèbre ingénieur, sont des horizons métallifères, *parce que* les roches primordiales, battues et broyées pendant de longs siècles par les eaux des mers dont elles constituaient les rivages, ont cédé à ces eaux leurs substances solubles, et en particulier leurs substances métallifères : voilà d'où viennent les substances métallifères de ces horizons; elles n'ont aucune relation « avec l'épanchement des roches granitoïdes », comme l'admet Dufresnoy.

II. *Minerais de zinc des terrains stratifiés.* — Quelques faits d'une haute généralité dominent, au point de vue géologique, toute la question des minerais de zinc de cette catégorie : 1° ils sont, dans tous les grands gisements de l'Europe, contemporains des terrains entre lesquels ils sont compris ; 2° ils sont toujours intercalés dans des terrains provenant de la trituration des roches primordiales ou dans les terrains salifères ; 3° ces minerais, aussi bien ceux du terrain carbonifère que ceux du trias, sont généralement en relation avec des calcaires magnésiens ; ces sortes de dépôts, je l'ai montré, renferment du cuivre[1]; ils renferment aussi du zinc : je montrerai prochainement dans quelle mesure. En attendant, et en dehors de toute hypothèse, j'ai démontré dans ce Mémoire : 1° que les schistes de l'étage houiller de l'Europe entière et de l'Afrique septentrionale renfermaient du zinc à l'état de dissémination complète et en quantité exceptionnelle ; 2° qu'il en était exactement de même pour le trias des Alpes et du midi de la France. On doit donc s'attendre à rencontrer du zinc dans ces deux horizons. C'est exactement ce que l'observation confirme. En effet, les minerais de zinc carbonaté de l'Angleterre, de la Belgique, de la Vieille-Montagne, de la Nouvelle-Montagne, de Comphelu, près d'Huy, de Macbach, etc., appartiennent à l'étage carbonifère ; ceux de la Silésie, plus riches encore, sont en plein trias.

CHAPITRE III.

MINERAIS MÉTALLIFÈRES A GANGUE DE SULFATE DE BARYTE.

Réunissant les faits nouveaux exposés dans le Mémoire actuel à ceux que j'ai fait connaître dans mes précédentes Communications, je puis marquer une première étape dans la voie de généralisation que je me suis donnée comme but à atteindre.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* t. XIX, p. 558.

A l'heure actuelle, j'ai démontré que les roches de la formation primordiale renferment en particulier, d'une manière constante et à l'état de dissémination complète, de la *lithine*, de la *baryte*, de la *strontiane*, du *zinc*, du *manganèse* et du *cuivre*; je montrerai très prochainement qu'il en est de même pour le *plomb*. D'un autre côté, j'ai fait voir que les substances précédentes se réunissaient dans les dépôts vaseux et marneux sous l'influence des sulfures qui se développent toujours dans ces sortes de dépôts. Sans doute la quantité des substances métallifères précipitée est faible, mais il ne faut jamais perdre de vue que les dépôts dont il s'agit ont souvent des centaines de mètres d'épaisseur. Du reste, voici la preuve directe que la conclusion précédente est bien l'expression de la vérité. On sait que les schistes ardoisiers, siluriens, devoniens, carbonifères, etc., et même, d'une manière générale, les schistes de tous les âges, renferment fréquemment des cristaux de pyrite de fer, souvent bien reconnaissables même à l'œil nu. On sait également que ces schistes sont remplis de débris organiques, que les pyrites sont surtout concentrées sur ces débris, qu'elles les remplacent même complètement dans certains cas, tout en conservant la forme du corps organisé primitif. Il est dès lors bien certain que les éléments métalliques des pyrites ont été extraits de ces schistes et concentrés sous l'influence des produits de décomposition provenant de la destruction des corps organisés. Cela étant, et ayant, d'un autre côté, démontré que tous les schistes anciens contiennent du zinc, il devenait à peu près certain que ce métal existait dans les pyrites, puisque le zinc obéit aux mêmes lois que le fer en présence des sulfures. C'est ce que l'expérience a justifié au delà de toutes mes prévisions. J'ai examiné 120 échantillons de pyrites provenant du Palatinat, du Mansfeld, de Saarbruck, des Ardennes, de Mons, du bassin de Newcastle, de Béthune, de Saint-Étienne, de Decazeville, de Saint-Ambroix, d'Alais,

des Pyrénées, des schistes ardoisiers des Alpes, sur le versant français et sur le versant italien. Non seulement toutes ces pyrites, engagées en petits cristaux dans les schistes, ont donné du zinc, mais elles en ont donné en proportion tout à fait inattendue. Ainsi, pour un grand nombre d'échantillons, j'ai pu reconnaître le zinc avec la plus grande netteté en n'employant que $0^{gr},50$ de pyrite, et dans bien des cas le même résultat a été atteint en partant de $0^{gr},10$ de pyrite seulement. Que des eaux aérées filtrent maintenant à travers ces dépôts, les substances qu'ils renferment, et en particulier celles qui sont désignées plus haut, subiront l'action de ces eaux aérées, et de nouvelles combinaisons prendront naissance. Mais il est un fait chimique dont on ne parle jamais quand il s'agit de la formation des minerais métallifères, bien qu'il domine la question d'une manière complète ; c'est celui-ci : parmi les combinaisons possibles pour un métal, il en est une qui correspond à l'état d'équilibre moléculaire le plus complet, étant données les circonstances dans lesquelles se feront les combinaisons. Or, pour chacun des métaux précédents, cette combinaison est loin d'être la même : pour le strontium et surtout le baryum, c'est le sulfate ; pour le manganèse, ce sont des oxydes dont l'évolution ultime correspond au bioxyde ; pour le plomb, c'est le sulfure ; pour le cuivre et le zinc, c'est le sulfure ou le carbonate, suivant la quantité d'air qui agira. D'un autre côté, les réactions déterminant la formation des composés précédents *sont loin de s'effectuer dans le même temps ;* dès lors, *malgré un point de départ commun, il y aura séparation* et dépôt de chaque substance *souvent à des distances très considérables*. Un fait d'un tout autre ordre vient justifier cette conclusion et donner pour ainsi dire une cohésion matérielle à cette première partie de ma généralisation : ce fait et celui de l'association du sulfate de baryte avec les minerais des métaux examinés ici. Ce fait, en apparence si extraordinaire, sur

lequel ont insisté tous les ingénieurs, s'explique de la manière la plus simple, je dirai même la plus nécessaire. En effet, j'ai démontré que toutes les roches de la formation primordiale renferment, en particulier, à l'état de dissémination complète, des combinaisons barytiques ; dès lors, cette substance a été extraite de ces roches avec les combinaisons métallifères et est restée mélangée avec elles, soit dans les véritables estuaires, soit dans les schistes, qui se rattachent toujours aux estuaires comme mode de formation. La baryte, amenée comme les autres combinaisons à l'état de sulfure, a été, comme elles aussi, reprise par les eaux aérées ; seulement, tandis que chaque sulfure métallique passait à de nouvelles combinaisons et s'isolait, comme je l'ai expliqué plus haut, le sulfure de baryum marchant vers une évolution ultime toujours la même, le sulfate se déposait sous cette dernière forme dans toute la longueur du parcours suivi par les eaux, aussi bien, par conséquent, avec les minerais métallifères les plus variés (sulfures, oxydes, carbonates, etc.) que dans les intervalles laissés entre eux par ces différents minerais. Voilà pourquoi toute une classe de minerais est toujours accompagnée par le sulfate de baryte, et voilà réciproquement pourquoi la présence du sulfate de baryte est considérée par les ingénieurs et par les mineurs comme étant l'indicateur presque certain de l'existence de l'un ou de plusieurs des minerais du groupe dont nous nous occupons ici. « .... On ne rencontre que rarement un filon riche en baryte sulfatée sans minerais métalliques » (Dufresnoy, *loc. cit.*, t. II, p. 263).

Une conséquence d'un autre ordre ressort encore de cette première partie de mes recherches : c'est que les minerais à gangue barytique sont des minerais de première formation, c'est-à-dire procédant directement de la formation primordiale (les minerais repris n'ont pas été suivis par le sulfate de baryte) ; ils renferment donc, à côté du métal

principal qui caractérise le minerai, des traces des autres métaux rares ou très rares qui les accompagnent dans les roches primordiales. Voilà pourquoi les trois métaux nouveaux, le thallium, l'indium et le gallium, ont été rencontrés dans les minerais à gangue barytique. Le premier, il est vrai, a été trouvé dans des pyrites de fer, mais toutes les pyrites de fer ne renferment pas de thallium, et je montrerai prochainement que celles qui en renferment procèdent directement des dépôts de la formation primordiale ; d'ailleurs, on sait que tous les sulfures de plomb et tous les sulfures de zinc renferment du thallium. Quant à l'indium et au gallium, on sait qu'ils ont été retirés des minerais étudiés dans ce Mémoire, les minerais de zinc. J'irai plus loin encore : ce n'est pas dans les minerais à gangue barytique qu'il faut chercher des métaux nouveaux, puisque ces minerais ont déjà subi au moins une première transformation, c'est dans les minerais qui n'ont pas subi de modifications ou au moins de déplacements et de triages notables, c'est aux schistes cuivreux du Mansfeld, de la Russie et de la Bolivie qu'il faut s'adresser. Si l'idée qui domine toutes mes recherches est vraie, on trouvera dans ces schistes non seulement du thallium, de l'indium, du gallium, du rubidium et du cœsium, mais très probablement d'autres métaux, dont l'existence, à l'heure actuelle, n'est pas même soupçonnée.

ANALYSE DE L'EAU DE LA SOURCE THERMALE DE BAGNOLES DE L'ORNE, ET DES DÉPOTS FORMÉS DANS LES CONDUITES;

Par M. DELACHANAL.

L'analyse de cette eau, qui avait été recueillie à la source même sous les yeux de M. Dumas, a été effectuée dans son

laboratoire de l'École Centrale; aussi nous avons dû borner notre travail à la recherche et au dosage des corps fixes qui s'y trouvent, nous réservant d'y rechercher plus tard sur place les principes gazeux et volatils, s'il y en a.

L'eau de Bagnoles est absolument neutre au tournesol, et l'évaporation de 10^{lit}, conduite avec le plus grand soin à l'abri des poussières du laboratoire, sans ébullition et dans des vases de platine, a fourni un résidu qui, séché à l'étude à 150°, de façon à ne pas décomposer la matière organique, pèse $0^{gr},628$.

Nous n'avons trouvé dans cette eau ni iode ni arsenic, bien que nous ayons recherché la présence de ces deux corps avec le plus grand soin et par les méthodes les plus certaines et les plus précises, tandis que nous avons constaté la présence de quantités très petites de plomb et de zinc. Nous aurions pu croire à une erreur et nous n'aurions pas publié ce résultat si nous n'avions constaté la présence de ces deux métaux en quantités relativement très considérables dans les dépôts ocreux et gélatineux qui se forment dans les conduites.

Les résultats que nous avons obtenus diffèrent de ceux qui ont été publiés en 1868 sur ce même sujet par M. O. Henry, et, comme il est difficile d'admettre que nous ayons pu l'un ou l'autre commettre des erreurs aussi considérables sur le dosage de corps qui ne présentent aucune difficulté, nous admettons que la composition de l'eau de Bagnoles a dû varier depuis cette époque et qu'elle est actuellement beaucoup moins riche en principes minéraux. Nous avons inscrit les résultats obtenus par M. O. Henry à la suite des nôtres, afin que l'on puisse faire la comparaison.

On remarquera surtout que le poids du résidu fixe a diminué de moitié depuis 1868, et que, tandis que la proportion de silice est restée presque constante, celle du chlorure de sodium s'est affaissée de $0^{gr},0600$ à $0^{gr},0127$

par litre et que celle des sulfates s'est élevée au contraire de $0^{gr},0020$ à $0^{gr},0226$, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 10.

L'analyse complète du produit ocreux formé dans les conduites y a démontré la présence en quantités considérables du plomb, du zinc et de l'étain, pouvant provenir d'ailleurs de l'attaque des appareils de captage aussi bien que des terrains traversés par cette eau. Ce dépôt est formé surtout de silice, d'acide phosphorique et de sesquioxyde de fer, de façon qu'en ne tenant pas compte du plomb, du zinc et de l'étain, dont la présence peut être accidentelle, les principes minéralisateurs les plus importants paraissent être les sels alcalins : sulfate et chlorure de sodium, l'acide phosphorique, l'oxyde de fer et la silice.

Enfin, nous ajoutons que la présence des métaux pour lesquels nous n'indiquons pas de quantités a été démontrée par l'analyse spectrale dans des conditions telles, que le doute n'était pas possible.

Analyse de l'eau de Bagnoles de l'Orne.

Silice	0,0182
Sulfate de potasse	0,0040
Sulfate de soude	0,0151
Chlorure de sodium	0,0127
Sulfate de chaux	0,0035
Phosphate de chaux	0,0003
Lithine	traces
Magnésie	traces
Alumine et oxyde de fer	0,0017
Oxyde de zinc	traces
Oxyde de plomb	traces
Eau, matière organique et pertes	0,0073
Total	0,0628
Résidu laissé par l'évaporation de 1^{lit} d'eau	0,0628

Analyse du composé ocreux déposé dans les conduites, calciné.

Silice	10,7
Oxyde de plomb	14,1
Oxyde de zinc	1,3
Oxyde de fer	53,3
Ac. phosphorique supposé anhydre.	17,6
Acide stannique	2,3
Total....	99,3

Analyse de l'eau de Bagnoles de M. O. Henry en 1868.

Acide sulfhydrique (en volume, 1^{cc},224)	0,0019
Chlorure de sodium	0,0600
Sulfate de soude calculé anhydre.	0,0020
Arséniate de soude	traces
Phosphate de chaux	0,0200
Fer et manganèse	0,0005
Bicarbonates { de chaux, de magnésie }	0,0150
Silicates { de lithine	0,0030
Silicates { de potasse, d'alumine }	0,0270
Matière org. { Acide ulmique, Acide crénique }	0,0015
Total....	0,1309

DESCRIPTION DE L'HÉLIOSTAT DE FOUCAULT [1];

PAR M. LÉON FOUCAULT.

Extrait du *Recueil des travaux scientifiques de Léon Foucault.*

PREMIER MODÈLE [2].

Le miroir M (*fig.* 1), de forme allongée, repose sur une colonne verticale V à fourchette par l'intermédiaire d'un plateau circulaire P, sur lequel il tourne à frottement doux autour de leur centre commun. Ce disque P est suspendu par deux tourillons aux extrémités des deux bras de la fourche et il porte à son revers une tige normale C'N, par laquelle le mouvement lui est communiqué. Un rouage moteur est contenu dans la boîte cylindrique B et fait mouvoir, à raison d'un tour en vingt-quatre heures, un axe horaire XX' incliné suivant la latitude du lieu. Cet axe, contenu à l'intérieur du tube T, porte à son extrémité supérieure un centre sur lequel est monté un demi-cercle D, qui comprend l'arc des déclinaisons solaires. Le plan de cet arc suit le mouvement de l'axe, avec lequel on le rend solidaire au moyen d'une vis de serrage. Parallèlement au diamètre de ce demi-cercle règne une tige d'acier, sorte d'aiguille motrice qui, par une de ses extrémités N, s'articule avec la tige normale, et dont l'autre extrémité N' s'engage dans une coulisse fixée au revers du miroir dans un plan passant par les tourillons du disque. L'aiguille

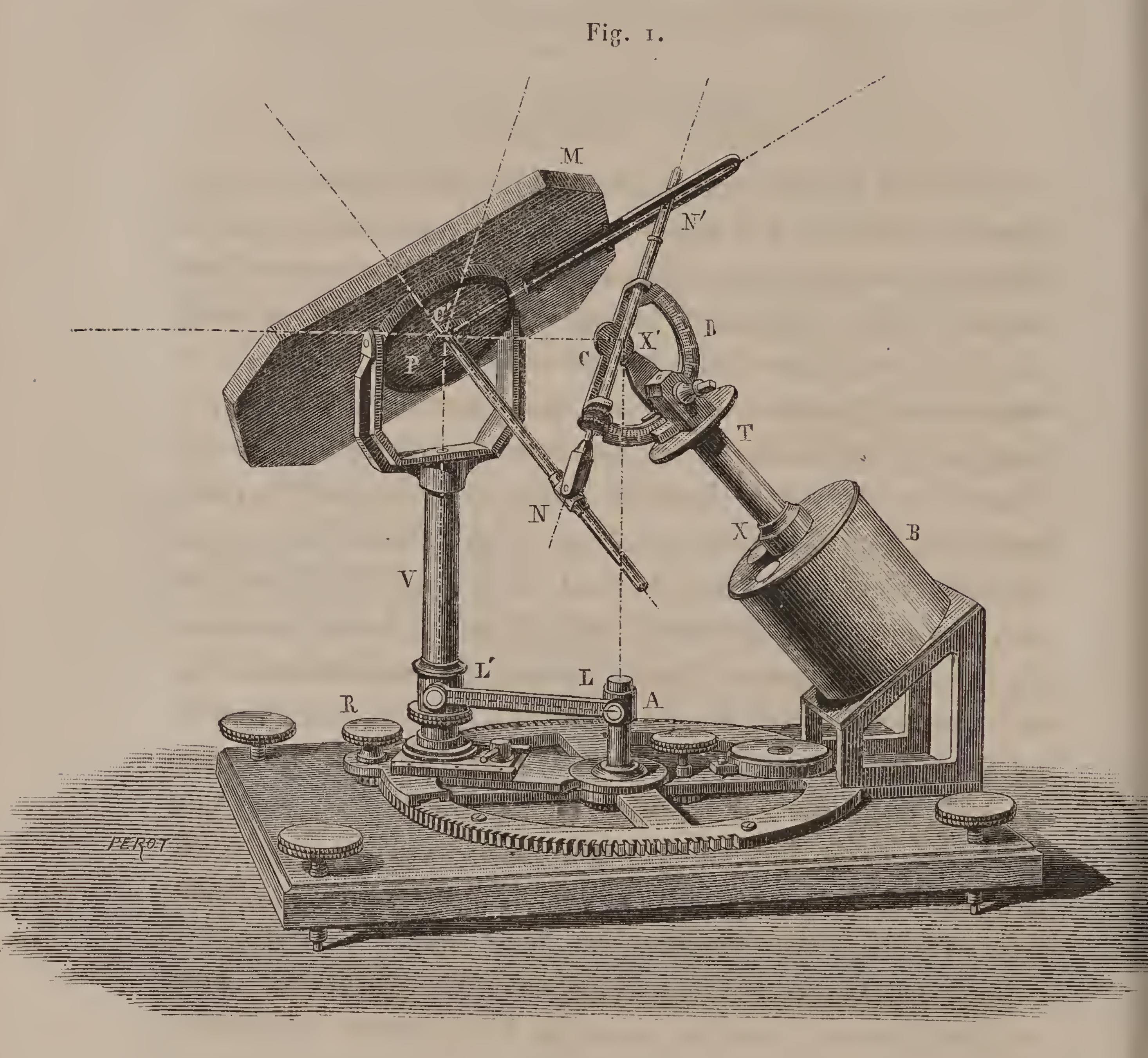
(1) Mémoire à l'appui d'une demande de brevet (17 mars 1862) et d'une demande d'addition (18 octobre 1862). Voir *Collection des Brevets*, nº 48900.

(2) Ce premier modèle, que M. Duboscq a présénté à l'Académie des Sciences le 18 mars 1862, est destiné à remplacer l'héliostat de Silbermann, toutes les fois qu'on a besoin d'un faisceau lumineux de grande section. Son miroir, de $0^{m},30$ sur $0^{m},15$, est, en effet, dix fois plus grand que celui de Silbermann.

motrice, la tige normale et la coulisse du miroir forment un triangle rectangle sur lequel repose la théorie de l'instrument.

La colonne V qui supporte le miroir est susceptible de

Fig. 1.



recevoir deux mouvements différents, un mouvement de translation et un mouvement d'abaissement ou d'élévation; mais, quelle que soit sa position, il est nécessaire que le milieu C' de la droite qui forme l'axe des tourillons du disque se tienne à une distance invariable du point C de l'axe horaire situé sur le centre de l'arc de déclinaison.

Pour remplir cette condition, on prend comme centre

de mouvement un axe vertical A situé dans la projection du point C et fixé au centre d'un cercle denté qui constitue la base de l'appareil. Sur ce cercle repose, comme une sorte d'alidade, une large bande métallique qui, par l'action d'un pignon R, circule autour de l'axe A, entraînant la colonne V, dont le pied, monté à coulisse, est relié à l'axe par une bielle articulée LL'. L'axe de la colonne est formé par un arbre cylindrique en fer, solidement rivé sur la plaque de fond; à sa partie inférieure, cet arbre est fileté en pas de vis pour recevoir un large écrou moleté, sur lequel repose le pied de la colonne creuse, qui, par ce moyen, monte et descend dans une étendue suffisante pour l'usage.

De la combinaison des deux mouvements produits par le pignon et par l'écrou, il résulte que le point de la colonne situé au niveau de l'insertion L' de la bielle se meut sur une zone sphérique centrée sur le point de l'axe A correspondant à l'autre extrémité L de cette bielle. Comme ces deux points LL' sont astreints à garder respectivement avec les points C et C' des distances égales et invariables, le système de ces quatre points forme un parallélogramme qui oblige le point C' à se mouvoir également sur une zone sphérique centrée sur C; en d'autres termes, quelles que soient les positions données à la colonne, le point C' est assujetti à garder, à partir du point C, une distance égale à LL'.

Théorie et usage du nouvel héliostat. — La théorie de ce nouvel instrument est à peu de chose près la même que celle de l'héliostat de S'Gravesande. L'axe moteur X étant placé dans le méridien du lieu, on met le cercle qui porte l'aiguille motrice à la déclinaison du jour, puis on l'amène dans le plan horaire actuellement occupé par le Soleil; ces conditions remplies, l'aiguille motrice vise droit au Soleil et continue de le suivre pendant toute la journée. Cette aiguille représente donc à tout instant la direction chan-

geante des rayons incidents. Une partie de ces rayons tombent sur le miroir; il s'agit de montrer que, par leur réflexion, ces rayons ne cesseront pas de prendre la direction de la droite fixe CC'.

En effet, par construction, la longueur CN de l'aiguille est égale à CC'; au contraire, C'N est variable; mais le triangle CC'N est toujours isoscèle et compris dans le plan de réflexion, et, comme le côté variable C'N est formé par la normale au miroir, ce dernier occupe la position voulue pour réfléchir le rayon suivant CC', car 1° il est perpendiculaire au plan de réflexion, et 2° sa normale est parallèle à la bissectrice de l'angle formé par les directions croisées du rayon incident et du rayon réfléchi. Ainsi il est démontré que, pendant toute la durée du jour, les rayons réfléchis sur le plan mouvant du miroir prendront la direction fixe CC'.

Mais l'instrument exécute encore une autre fonction : outre qu'il dispose le plan réflecteur sous l'incidence voulue, il oriente le miroir dans ce même plan de manière que, dans les positions obliques où il se projette habituellement, la réflexion qu'il subit porte exclusivement sur sa plus grande longueur. C'est pour remplir cette condition que le miroir, qui est plus long que large, a été rendu mobile sur le plan du disque qui le supporte. Dès lors, en prolongeant l'aiguille motrice au delà du point C et en engageant la deuxième extrémité dans la coulisse menée parallèlement au grand diamètre du miroir, on est assuré de le maintenir orienté dans la direction utile. Cette dernière particularité, combinée avec la condition de faire porter le miroir sur un support vertical, constitue la nouveauté et l'avantage de la nouvelle disposition, en ce qu'elle permet de donner au miroir un poids et des dimensions considérables sans compromettre le jeu du mécanisme destiné à le faire mouvoir avec précision. Aucun des héliostats précédemment décrits ne jouissant à beaucoup près

de cet ensemble de propriétés, il m'a semblé qu'en les réunissant dans un même instrument j'obtenais un résultat nouveau qu'il était intéressant de signaler.

Pour faciliter la pose de l'instrument comme pour le surveiller dans sa marche, j'ai conservé l'usage de la pinnule fixée parallèlement à l'aiguille motrice; mais, au lieu de monter tout l'instrument sur une plate-forme tournante qu'on jugeait nécessaire pour rechercher le méridien, je le fais reposer directement sur des vis calantes, combinées avec une vis centrale sur laquelle il pivote au moment de la pose et qui, en se relevant, le laisse reprendre son assiette normale.

NOTE SUR UN GRAND HÉLIOSTAT [1];

PAR M. LÉON FOUCAULT

(Société de Photographie, 21 novembre 1862).

DEUXIÈME MODÈLE [2].

J'ai l'honneur de mettre sous vos yeux un nouvel héliostat dont le miroir me paraît de dimension à satisfaire à toutes les exigences de l'amplification photographique. Qu'est-ce qu'un héliostat? C'est un porte-lumière qui marche tout seul. Ici, le miroir, qui n'a pas moins de $0^{m},80$ sur $0^{m},40$, est relié à un mécanisme qui se charge pendant toute la durée du jour de le mouvoir peu à peu, de manière à faire la part du mouvement apparent du Soleil et à réfléchir dans une direction invariable la lumière qu'il nous envoie.

---

(1) Voir *Bulletin de la Société de Photographie,* 1862, p. 286. Une Note sur le même sujet a été présentée à l'Académie des Sciences par M. Duboscq, le 20 octobre 1862 (voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. LV, p. 644).

(2) Ce deuxième modèle est spécialement destiné aux agrandissements photographiques.

Le Soleil a, comme vous savez, une marche qui varie sans cesse dans les différents pays et aux différentes époques de l'année. Un héliostat complet devant à la rigueur, comme celui que l'on doit à M. Silbermann, faire face à toutes les éventualités du problème, il devrait fonctionner sous toutes les latitudes, en toute saison, et renvoyer au gré de l'opérateur le rayon réfléchi dans une direction quelconque. Je n'ai pas cru qu'il fût nécessaire de traiter la question d'une manière aussi générale. J'ai supposé que cette machine, installée à poste fixe, ne ferait jamais partie du matériel de voyage, et j'ai écarté la complication des latitudes variables. J'ai admis également que dans vos expériences le faisceau de lumière solaire gardait à peu de chose près une direction horizontale, et j'ai limité son inclinaison disponible à la petite étendue qui suffit amplement aux nécessités du centrage et à l'ajustement des appareils optiques.

Ainsi réduit à ses éléments essentiels, l'appareil se compose :

1° D'un miroir libre de se mouvoir en tous sens autour de son centre et solidement porté sur une colonne verticale;

2° D'une horloge, réglée par l'échappement et le pendule du métronome;

3° D'un axe horaire, incliné parallèlement à l'axe du monde;

4° D'une aiguille directrice, montée sur un arc de déclinaison et articulée avec la tige normale du miroir.

Le premier soin pour poser l'héliostat est de caler la table au moyen du niveau et de placer l'axe moteur *à peu près* dans le plan du méridien. On cherche sur l'arc de déclinaison la date du jour qu'on amène en face de l'index, et on met le cadran *à peu près* à l'heure. Dans cette position approchée, on voit alors un filet de lumière solaire qui passe à travers la pinnule et va former image sur la plaque opposée, où deux traits gravés se coupent à angle droit. Pour donner à l'héliostat sa position exacte,

il ne reste plus qu'à ramener l'image sur le point de croisement; pour cela on combine le mouvement de l'instrument tout entier sur son pivot central avec celui du cadran horaire. On met enfin l'horloge en marche et on serre la pince qui met le cadran en prise avec le rouage. Veut-on maintenant aligner son faisceau dans une direction déterminée, on fait tourner le pignon qui déplace la colonne, et les rayons réfléchis sont obligés de suivre la direction de la ligne qui passe par le centre des mouvements du miroir et par le milieu de l'aiguille directrice.

On comprend aisément pourquoi le miroir a une forme allongée. Pour renvoyer horizontalement le soleil dans nos habitations, il faut toujours recourir à une réflexion plus ou moins oblique; il était nécessaire de faire la part de l'inclinaison qui réduit dans une forte proportion la projection de la surface réfléchissante. Mais il ne suffisait pas de donner au miroir cette forme allongée, il fallait encore qu'il pût de lui-même s'orienter dans le plan de réflexion: c'est pour cela qu'il tourne sur des galets et qu'il se relie à l'aiguille directrice par une coulisse fixée parallèlement au revers du cadre.

Toutes ces conditions, qu'il fallait remplir, ont été parfaitement comprises par M. Duboscq. Cette grande machine fonctionne comme un instrument de précision. En la mettant à exécution, M. Duboscq a trouvé l'occasion d'y apporter le perfectionnement d'un ressort dissimulé dans la colonne du miroir et qui l'aide à franchir les positions difficiles qu'on ne rencontre pas dans la pratique, mais qui n'auraient pas manqué de donner prise à la critique. C'est une amélioration que j'apprécie vivement, et qui donnerait une haute idée du sens pratique de l'artiste, si nous n'avions eu déjà tant de fois l'occasion de nous faire, à cet égard, une opinion bien motivée.

PROCÉDÉ BAEYER POUR LA PRÉPARATION DE L'INDIGOTINE PAR VOIE SYNTHÉTIQUE;

Par M. ROSENSTIEHL.

M. Baeyer décrit deux procédés pour la préparation synthétique de l'indigotine, qui tous les deux prennent comme point de départ l'acide cinnamique ou phénylacrylique $C^6H^5(C^3H^5O^2)$.

Dans les deux procédés, l'azote est introduit dans la molécule sous forme de AzO^2 substitué dans le phényle. Parmi les différentes positions que AzO^2 peut occuper dans la molécule vis-à-vis du radical de l'acide acrylique, Baeyer désigne la position dite *ortho* comme étant la seule capable de produire l'indigotine.

L'acide orthonitrocinnamique étant préparé, Baeyer le transforme en acide orthonitropropiolique ou en acide orthonitrophényloxyacrylique par des procédés identiques avec ceux qui sont connus pour transformer l'acide cinnamique en acide phénylpropiolique ou en acide phényloxyacrylique.

Les deux acides orthonitrés se transforment en indigotine par des réactions qui seront indiquées plus loin.

1. *Préparation de l'acide orthonitrophénylpropiolique.* — L'acide orthonitrocinnamique est bromé; il se forme $C^6H^4(AzO^2), C^3H^3Br^2O^2$.

Les alcalis en dissolution alcoolique bouillante enlèvent à ce corps $2HBr$; il reste $C^6H^4(AzO^2)(C^3HO^2)$, acide orthonitrophénylpropiolique.

2. *Préparation de l'acide orthonitrophényloxyacrylique.* — L'acide orthonitrocinnamique est traité par l'acide hypochloreux, lequel s'ajoutant à la molécule pro-

duit l'acide orthonitrophénylchlorolactique

$$C^6H^4(AzO^2)C^3H^5O^2 + 2ClOH$$
$$= C^6H^4(AzO^2)C^3H^4ClO^3 + H^2O + ClH,$$

avec élimination d'eau et d'acide chlorhydrique.

Cet acide, traité par les alcalis caustiques en dissolution bouillante, perd les éléments de l'acide chlorhydrique et se transforme en acide orthonitrophénylacrylique

$$C^6H^4(AzO^2)C^3H^4ClO^3 = ClH + C^6H^4(AzO^2)C^3H^3O^2.$$

3. *Préparation de l'indigotine.* — L'action de la chaleur seule convertit l'acide orthonitrophénylacrylique en indigotine :

$$C^9H^7AzO^5 = C^8H^5AzO + CO^2 + H^2O + O.$$

La réaction se passe à 110° C. La masse se boursoufle, sa couleur se fonce graduellement; ce produit brut, traité par l'alcool, laisse un résidu insoluble formé par l'indigotine. L'examen de l'équation montre que la réaction ne saurait être simple, le départ de l'oxygène ne pouvant avoir lieu que sous forme de produits secondaires, et en effet les rendements sont faibles.

Avec l'acide orthonitrophénylpropiolique les choses se passent plus régulièrement. Il faut le concours simultané d'un alcali et d'un corps désoxydant :

$$C^9H^5AzO^4 + H^2 = C^8H^5AzO + CO^2 + H^2O.$$

Baeyer recommande l'emploi d'un mélange de glucose et d'un carbonate alcalin.

La transformation se fait à 110° C. très nettement. L'indigotine se sépare sous forme cristallisée.

Baeyer préfère de beaucoup cette méthode à la précédente.

Elle présente une particularité qui mérite d'être mise en

relief : c'est que la réaction peut être provoquée directement sur étoffe.

On imprègne la fibre textile d'un mélange composé d'acide phénylpropiolique orthonitré, d'une matière alcaline et d'une solution de glucose, puis on l'expose à la température voulue, par exemple, dans un courant de vapeur d'eau surchauffée : le bleu d'indigo se produira sur place et sera intimement fixé à la fibre.

Quiconque a suivi les efforts faits dans ces dernières années par l'industrie pour faire entrer le bleu d'indigo dans la composition des dessins polychromes reproduits par voie d'impression sur coton saura apprécier la valeur de la découverte de Baeyer.

Si l'indigotine produite par synthèse devait être trop coûteuse pour remplacer le produit naturel dans la teinture, il se pourrait encore que sa formation directe sur la fibre par voie d'impression fût avantageuse. Son emploi dépendra moins de son prix que de la régularité de sa formation.

La découverte de Baeyer présente encore un autre côté intéressant.

D'après ses travaux, le groupe phénylique contenu dans l'indigotine se prête à de nombreuses substitutions, sans que la molécule ainsi modifiée perde la propriété d'être une matière colorante.

Si les indigotines substituées présentent des facilités dans l'emploi, et surtout si leurs couleurs sont différentes comme nuances de bleu, ce que Baeyer paraît admettre, il aura enrichi la palette industrielle de couleurs très solides qui ne manqueront pas de trouver de nombreuses applications.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DANS LES GAZ;

PAR M. HENRI BECQUEREL,
Ingénieur des Ponts et Chaussées.

MÉMOIRE PRÉSENTÉ A L'ACADÉMIE DES SCIENCES LE 14 JUIN 1880.

AVANT-PROPOS.

On avait tenté vainement jusqu'à ces dernières années de manifester la rotation électromagnétique du plan de polarisation de la lumière traversant des milieux gazeux, et le phénomène découvert par Faraday dans les corps solides et liquides paraissait échapper à toute mesure dans les gaz.

Guidé par une analogie avec les propriétés des dissolutions étendues de certaines substances, on avait pensé que le pouvoir rotatoire magnétique d'un même corps restait à peu près proportionnel à sa densité lors du passage de l'état liquide à l'état gazeux. L'expérience a montré qu'il n'en était pas ainsi, et, en se plaçant dans des conditions d'intensité magnétique qui paraissaient devoir être suffisantes, plusieurs expérimentateurs ne purent observer aucune rotation appréciable du plan de polarisation de la lumière.

Les recherches que nous poursuivons depuis quelques années sur la *polarisation rotatoire magnétique* (¹) nous avaient conduit à diverses conclusions qu'il y avait grand intérêt à vérifier pour les gaz et qui pouvaient permettre de prévoir l'ordre de grandeur des rotations à observer; nous citerons notamment l'existence d'une relation remar-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XII; 1877.

quable entre les indices de réfraction des corps et leur pouvoir rotatoire magnétique. En nous appuyant sur cette considération, nous avons fait construire un appareil assez puissant pour manifester les faibles rotations auxquelles conduisaient nos calculs hypothétiques ; ces prévisions ont été confirmées par l'expérience. Les résultats de nos recherches préliminaires ont été publiés à la fin de mars 1879 (¹). Les nombres que nous avons indiqués à cette époque sont les premiers qui aient été donnés sur la mesure de ces phénomènes, et qui aient établi la grandeur relative des pouvoirs rotatoires magnétiques des corps à l'état solide ou liquide et à l'état gazeux. Depuis cette époque, M. Bichat et MM. Kundt et Röntgen, qui poursuivaient la même étude, le premier à Nancy, les autres à Strasbourg, ont fait diverses publications relatives aux pouvoirs rotatoires magnétiques de certains corps à l'état gazeux.

Nous citerons seulement pour mémoire M. Lippich (²) qui, vers la même époque, par une méthode qu'il n'indique pas, dit avoir obtenu une rotation magnétique de quelques secondes d'angle avec une colonne de $0^m,50$ d'air soumise à une action magnétique énergique. M. Bichat (³) s'est occupé spécialement de déterminer les rapports entre les pouvoirs rotatoires magnétiques du sulfure de carbone à diverses températures, à l'état liquide et à l'état gazeux. Les résultats qu'il a publiés vérifient ceux que nous avons annoncés et prévus.

MM. Kundt et Röntgen (⁴) ont étudié les pouvoirs rota-

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 709, mars 1879, et *Journal de Physique*, t, VIII, p. 198, mai 1879.

(²) *Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wiss. in Wien, Math. Naturwis. Classe*, N. XII, 15 mai 1879.

(³) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 712, et *Journal de Physique*, t. VIII, p. 204.

(⁴) Kundt und Röntgen, *Wiedmann Annalen*, Bd. VI, S. 332; Bd. VIII, S. 278, mai 1879; Bd, X, S. 257, juin 1880.

toires magnétiques de certains gaz en partant d'un point de vue tout différent du nôtre. Ils comprimaient les gaz à des pressions considérables, jusqu'à 250^{atm}, alors que nous nous sommes particulièrement attaché à étudier les gaz à la température et à la pression ordinaires, en étant libre de faire varier à volonté la pression pour l'étude des divers phénomènes qui peuvent se présenter. Sous ces pressions considérables, les auteurs allemands ont obtenu des rotations magnétiques de quelques degrés, mais l'imperfection des appareils ne leur a pas permis de profiter de la grandeur des rotations pour avoir des mesures très précises. Ils se sont du reste bornés à publier des nombres relatifs à cinq gaz, hydrogène, oxygène, air, oxyde de carbone et gaz des marais, sans pouvoir reconnaître aucune relation entre les rotations qu'ils ont observées et les indices de réfraction des gaz. Les conclusions du présent Mémoire sont toutes différentes; l'existence d'une relation entre les indices de réfraction des corps et leur pouvoir rotatoire magnétique à l'état solide, liquide et gazeux ne saurait être mise en doute; c'est un des points les plus intéressants de l'étude que nous poursuivons.

Enfin nous rappellerons que nous avons eu récemment [1] l'occasion de constater dans le phénomène de la polarisation atmosphérique une perturbation qui paraît due à une petite rotation du plan de polarisation des rayons lumineux qui traversent l'atmosphère, sous l'influence du magnétisme terrestre.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

L'étude des pouvoirs rotatoires magnétiques des gaz implique la connaissance précise de leur température et de leur pression au moment des expériences.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX; janvier 1880.

Les divers gaz ont été pris sous le même volume. La condition que nous nous étions imposée d'opérer à la température et à la pression ordinaires, a compliqué beaucoup la disposition expérimentale, qui eût été fort simple si l'on n'eût voulu opérer qu'à de très fortes pressions, et nous avons dû avoir recours aux moyens d'amplification dont il sera question plus loin.

L'appareil dont nous avons fait usage se compose de deux parties distinctes : 1° l'appareil électromagnétique; 2° le système optique, dont l'installation est des plus délicates.

I. — Appareil électromagnétique.

L'appareil se compose d'un tube en cuivre de $0^m,122$ de diamètre extérieur et de $3^m,27$ de long, fermé par des glaces parallèles, et autour duquel peuvent se glisser six grosses bobines électromagnétiques.

L'ensemble de ces pièces est monté horizontalement sur un banc en bois formé d'une grosse poutre de $3^m,82$ de long. Cette partie sert également à fixer invariablement le système optique (voir *Pl. I, fig.* 1).

Le tube est maintenu par des supports spéciaux au centre des bobines, sans les toucher. Chacune d'elles a $0^m,48$ de long, $0^m,13$ de diamètre intérieur et contient 15^{kg} de fil de cuivre de $0^{mm},03$ de diamètre, bien isolé, et enroulé sur un tube en cuivre qui forme le corps de la bobine.

Cet appareil a été construit par M. J. Duboscq; les bobines ont été disposées par M. J. Carpentier. Le poids total du fil de cuivre employé est de 90^{kg} environ, ce qui correspond à 1380^m de longueur pour les six bobines. Elles sont associées en tension, de manière à former un solénoïde unique autour du tube qui contient les gaz.

On faisait passer dans ces bobines le courant électrique fourni par 80 éléments à acide nitrique, de grandes

dimensions. La pile était formée de deux séries de 40 éléments montés en tension, et les deux séries associées en quantité.

Sous l'influence d'un courant électrique aussi intense, les conducteurs et le tube lui-même ne tardent pas à s'échauffer notablement, et la température peut s'élever à 30° ou 40° C. Il est nécessaire, d'une part, d'avoir égard à cette élévation de température et, d'autre part, de se mettre à l'abri des variations d'intensité du courant électrique. Ces variations sont lentes et régulières ; elles sont dues à l'affaiblissement progressif des acides des couples et à l'échauffement des conducteurs par le passage du courant électrique. Pour en tenir compte, il suffit de mesurer à des intervalles de temps convenables l'intensité du courant électrique et de tracer la courbe des intensités. A cet effet, on a disposé, en dérivation dans le circuit, une boussole des sinus qui mesure à chaque instant l'intensité du courant dans l'appareil et permet ainsi de ramener les résultats observés à ce qu'ils seraient si l'intensité électromagnétique eût été rigoureusement constante.

Un commutateur à mercure, convenablement disposé à portée de l'observateur, permet de renverser à volonté le sens du courant électrique dans les bobines et de soumettre les corps étudiés à des actions électromagnétiques inverses.

Le tube qui contient les gaz avait primitivement 3^m de long. Il était destiné à tenir le vide et à supporter la pression de quelques atmosphères ; à cet effet, il était terminé par des pièces en cuivre très épaisses, vissées et soudées, dans lesquelles était pratiquée une ouverture rectangulaire de $0^m,10$ sur $0^m,04$.

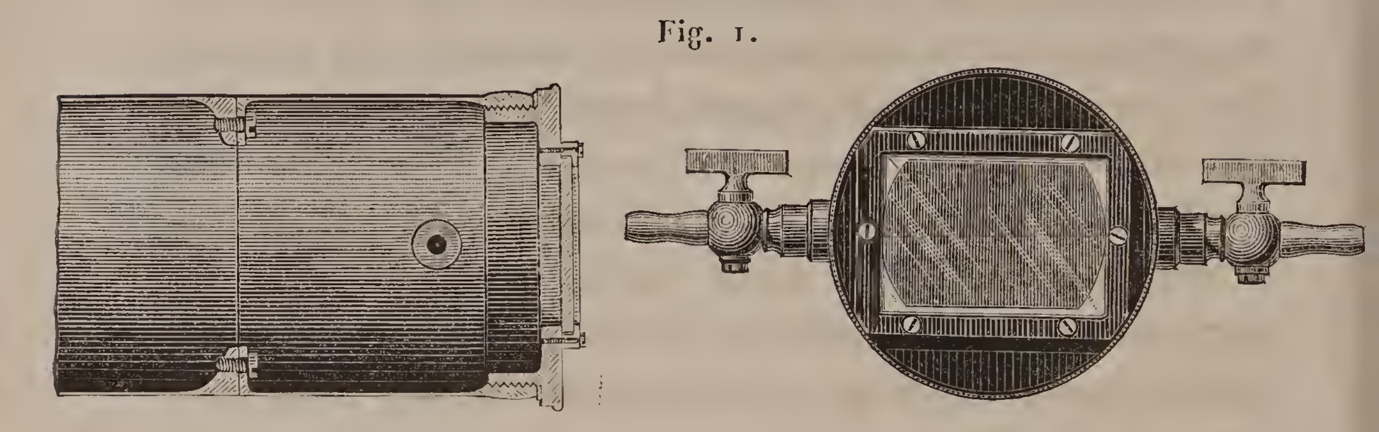
Ces pièces présentaient une face plane, perpendiculaire à l'axe du tube, sur laquelle venaient s'appliquer, au moyen de vis, des glaces planes enchâssées dans une monture en cuivre. Le tube était muni de robinets et d'un

manomètre, le tout disposé de manière à pouvoir être glissé dans l'intérieur des bobines.

Divers inconvénients, et entre autres un petit accident, la rupture simultanée des deux glaces, firent modifier cet appareil de la manière suivante :

Sur les deux faces planes qui terminent le tube de 3^m (*fig.* 1) sont vissés et mastiqués deux bouts cylindriques

Fig. 1.



en cuivre, de $0^m,135$ de long, munis à leur extrémité d'un pas de vis.

On peut fermer le tube par deux gros bouchons en cuivre, qui se vissent dans les pièces que nous venons de décrire, et dans lesquels sont mastiquées deux glaces planes de $0^m,005$ environ d'épaisseur, laissant à la lumière une ouverture rectangulaire de $0^m,09$ sur $0^m,06$. Des rondelles de cuir gras permettent de fermer hermétiquement le tube.

De chaque côté de ces pièces sont disposés des robinets qui servent soit à introduire les gaz, soit à mettre le tube en communication avec un manomètre.

Avant de pénétrer dans l'appareil, les gaz rencontraient une série d'éprouvettes à cascade, contenant les matières nécessaires pour les purifier et les dessécher.

Le tube dépassait les bobines de $0^m,135$ environ de chaque côté, de telle sorte que les glaces ne fussent soumises qu'à une influence magnétique très faible; nous verrons plus loin comment on doit tenir compte de cette influence.

La distance entre les faces intérieures des glaces est de $3^{m},27$; le volume occupé par le gaz soumis à l'expérience est de 37^{lit} environ.

Lorsque le tube était hermétiquement clos, il fonctionnait comme thermomètre à gaz, et l'indication de la pression intérieure permettait d'en déduire la température moyenne de la masse gazeuse.

Ajoutons enfin que l'axe du tube faisait un angle d'environ 52° avec le méridien magnétique.

La disposition des appareils est indiquée dans la Planche ci-jointe (*Pl. I*, *fig.* 1).

II. — Appareil optique.

Dans les conditions d'intensité magnétique que nous venons de décrire, la rotation du plan de polarisation d'un rayon lumineux traversant le tube rempli de gaz est très faible. Avec les divers gaz que nous avons étudiés, la double rotation obtenue en renversant le sens du courant électrique dans les bobines ne dépasse pas 5′ d'angle. Il était donc nécessaire d'amplifier le phénomène. Nous pouvions faire usage de deux méthodes : la première a été imaginée par Faraday et consiste à faire traverser plusieurs fois la substance à étudier par les rayons lumineux polarisés, en faisant réfléchir ceux-ci sur deux miroirs convenablement disposés. On sait que dans ces conditions la rotation magnétique est proportionnelle au chemin parcouru au travers de la substance influencée, contrairement à ce que l'on observerait avec un corps doué d'un pouvoir rotatoire moléculaire naturel. Cette méthode est celle que nous avons exclusivement adoptée pour les expériences qui vont être rapportées.

La seconde méthode est une méthode générale d'amplification des déplacements du plan de polarisation d'un rayon lumineux, proposée et appliquée par M. Fizeau ; elle con-

siste à faire passer le rayon lumineux polarisé au travers d'une pile de glaces convenablement orientée.

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode, et nous dirons plus loin pourquoi, dans le cas présent, nous lui avons préféré la première.

Description du système optique.

L'appareil a été construit spécialement en vue de l'application de la méthode d'amplification de Faraday.

Source de lumière. — La source de lumière a été la chaux incandescente d'un chalumeau à gaz oxyhydrique, vue soit directement, soit au travers d'écrans colorés divers. Nous avons fait usage, comme écrans, de verres rouges, jaunes, verts (au cuivre), et d'un écran liquide contenant du nitrate de cuivre ammoniacal, qui laissait passer principalement des rayons bleu clair. On verra plus loin comment il était possible d'évaluer la longueur d'onde moyenne des rayons lumineux qui, dans chaque cas, arrivaient à l'œil de l'observateur.

Le point lumineux L (voir *Pl. I, fig.* 2) était placé à $0^m,487$ environ en avant de l'extrémité du tube, c'est-à-dire à $0^m,627$ de la face de la dernière bobine, au foyer d'une lentille collimatrice C, de $0^m,14$ de foyer, qui transmettait au travers d'un polariseur P des rayons parallèles. Les écrans colorés étaient toujours placés en avant de la lentille collimatrice.

Polariseur. — Le polariseur était un polariseur à pénombres, formé d'un très beau prisme de Nicol de $45^{mm},5$ d'épaisseur sur 45^{mm} de largeur. Le prisme avait été coupé en deux suivant sa longueur, et les deux moitiés rapprochées de manière que leurs plans principaux fissent un angle d'environ 5°. Le diaphragme de ce prisme était un cercle d'environ $0^m,022$ de diamètre.

Une aussi large ouverture avait été reconnue néces-

saire, d'abord pour laisser passer une quantité de lumière suffisante, puis afin que les images aient encore, après les réflexions successives, un diamètre apparent convenable pour permettre les observations.

Le polariseur, le collimateur et la source de lumière étaient montés solidairement sur une même pièce en cuivre qui pouvait recevoir un mouvement de translation horizontal et pouvait également tourner d'un petit angle autour d'un axe vertical, de manière à faire prendre à l'axe optique du système une légère inclinaison sur l'axe du tube (*fig.* 2).

Miroirs. — Supposons d'abord, pour plus de simplicité dans la description, que les glaces G, G_1 qui ferment le tube aient été enlevées (voir *Pl. I, fig.* 2).

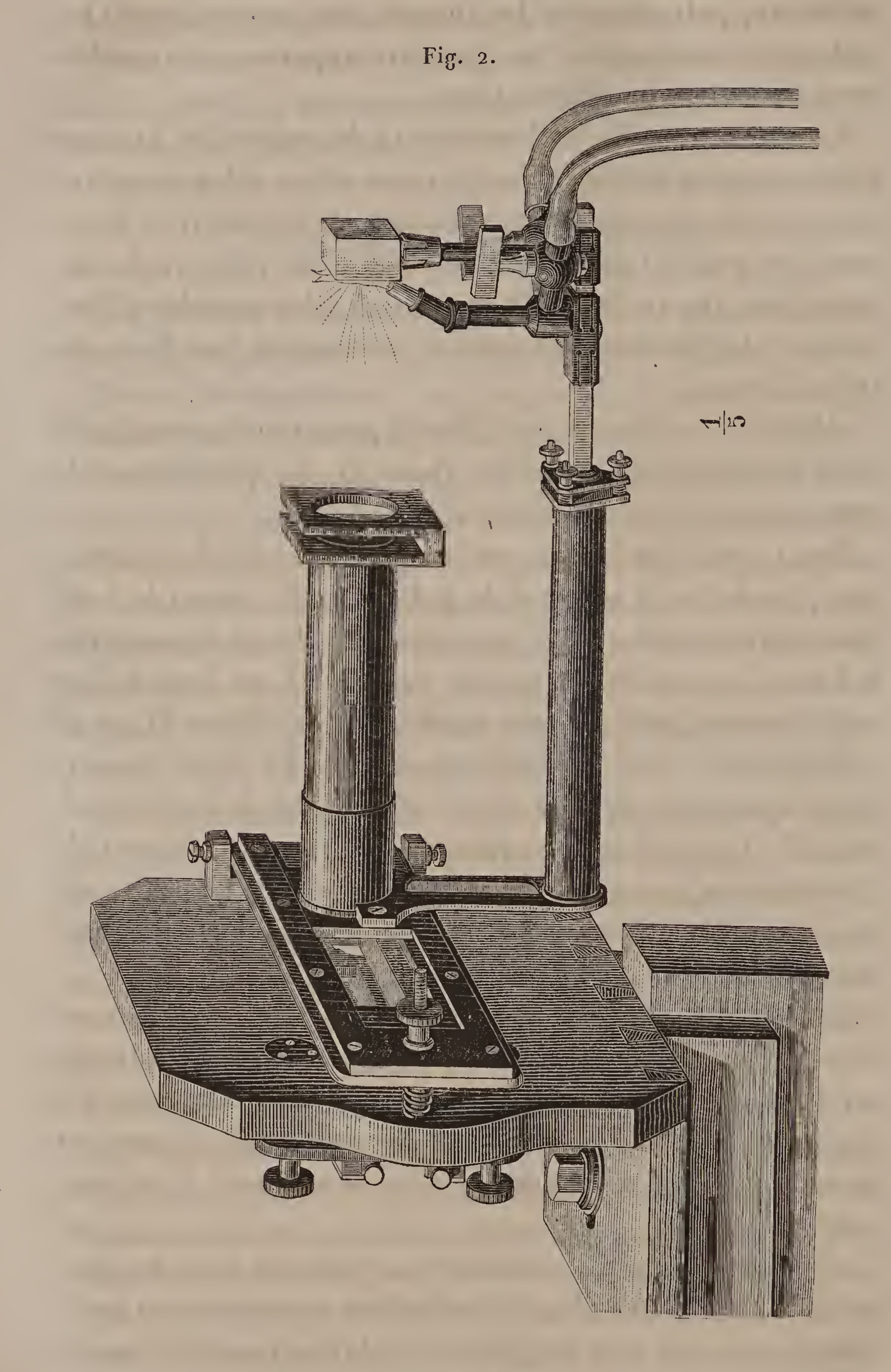
Les rayons lumineux, rendus parallèles par le collimateur, après avoir traversé le polariseur P, rasent le bord d'un miroir vertical M_1, traversent le tube et rencontrent à l'autre extrémité un miroir vertical M sur lequel ils se réfléchissent; puis ils vont tomber sur le miroir M_1 et se réfléchissent ainsi successivement sur les deux miroirs jusqu'à ce que le dernier rayon réfléchi rase le bord du miroir M. Le nombre des réflexions successives dépend de l'inclinaison mutuelle des miroirs et de la direction du rayon incident. Nous avons vu comment on pouvait orienter celui-ci.

Quant aux miroirs, ils sont montés sur des cadres en cuivre fixés, par trois vis à ressort, à des supports verticaux en bois solidement assujettis sur le banc en bois qui supporte l'appareil. Les trois vis permettent de donner aux miroirs tous les mouvements nécessaires pour le réglage (*fig.* 2 et 4).

Si la lumière était polarisée uniquement dans un plan vertical, comme le plan des réflexions successives est horizontal, on sait que le plan de polarisation des images réfléchies resterait rigoureusement vertical.

Avec notre appareil, la lumière de chaque moitié de l'i-

Fig. 2.



mage est polarisée dans deux plans également inclinés sur

la verticale, c'est-à-dire sur le plan des réflexions; chaque moitié éprouvera donc à chaque réflexion des petites rotations égales, et le plan bissecteur des plans de polarisation devra rester à peu près le même pour toutes les images. Par suite, la position de l'analyseur qui correspond à l'égalité de teinte devra être à très peu près la même pour toutes les images. L'expérience vérifie cette conclusion; il est du reste facile de voir que, les réflexions étant presque normales aux miroirs, les déplacements des plans de polarisation doivent être inappréciables.

Les miroirs sont en glace de Saint-Gobain travaillée avec le plus grand soin et argentée à la surface. Comme il est nécessaire qu'ils soient rigoureusement plans, afin d'éviter toute déformation des images, nous avons employé des surfaces de verre assez grandes, dont on utilisait seulement la partie centrale. Les miroirs sont rectangulaires; ils ont environ $0^m,16$ de longueur, $0^m,06$ de largeur et $7^{mm},9$ d'épaisseur; ils ne sont argentés que sur $0^m,08$ de long à la partie centrale (*fig.* 3), de telle sorte que les rayons lu-

Fig. 3.



mineux, au sortir du polariseur et avant d'être reçus dans l'analyseur, traversent une fois l'épaisseur du verre des miroirs M_1 et M. On introduit ainsi dans les rotations magnétiques à mesurer une petite correction due à l'influence du magnétisme sur cette masse de verre. Les miroirs sont placés à $0^m,195$ des bobines; on verra que dans ces conditions la correction qui correspond au passage du rayon lumineux à travers la matière des miroirs est très faible; on aurait pu argenter les miroirs jusqu'à l'extrémité et faire passer les rayons lumineux au bord de ceux-ci,

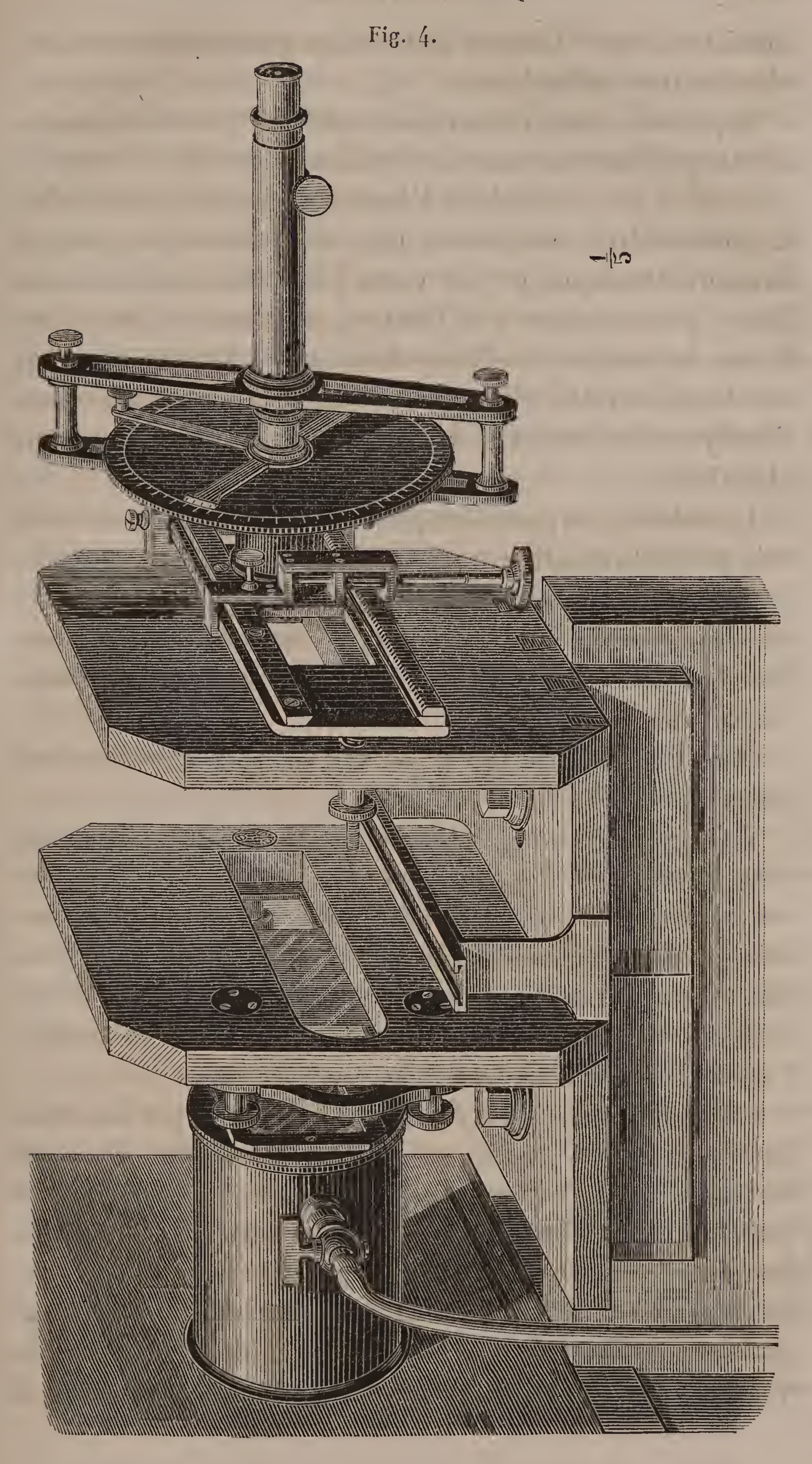
sans traverser le verre; mais nous avons préféré laisser subsister la petite correction, que nous pouvions du reste évaluer, et profiter de la plus grande perfection du travail et de l'argenture des glaces à la partie centrale.

Analyseur. — Les rayons lumineux, après leurs réflexions successives, sont reçus sur un analyseur formé d'un prisme de Foucault monté sur un cercle divisé dont le vernier donne la minute. Le diaphragme de ce prisme est de $0^m,017$. Derrière cet analyseur est une lunette douée d'un grossissement assez fort (19 diamètres environ) et indépendante du mouvement de l'analyseur sur le cercle divisé, de manière à ne pas augmenter la masse à entraîner en faisant les mesures et à laisser à l'analyseur toute la mobilité désirable (*fig.* 4). Cette précaution est loin d'être inutile pour la précision des observations.

Le système de l'analyseur et de la lunette est du reste solidaire pour les autres mouvements; il peut se déplacer latéralement et s'incliner d'un petit angle en tournant autour d'un axe vertical, de manière à amener au centre de la lunette celle des images réfléchies que l'on veut étudier et à faire coïncider l'axe optique du système avec la direction plus ou moins oblique du rayon réfléchi.

Les diverses pièces de cet appareil peuvent se régler avec une grande perfection, et l'on voit alors que les deux miroirs donnent une série d'images réfléchies sans aucune déformation. En comprenant l'image directe du polariseur, elles correspondent à des colonnes d'air représentées par une, trois, cinq, sept, neuf fois la distance des miroirs. On peut obtenir un assez grand nombre d'images réfléchies; mais, afin de conserver une intensité lumineuse suffisante, une netteté et un diamètre apparent convenables pour l'image du polariseur, nous avons dû nous arrêter à la quatrième image réfléchie, qui correspond à neuf passages du rayon lumineux au travers des bobines. Avec le grossissement que nous venons d'indiquer, cette quatrième image est

Fig. 4.



aussi nette que l'image directe des polarimètres ou saccharimètres ordinaires.

Supposons maintenant que l'on fasse passer le courant électrique dans un sens; on amènera l'une des images, la quatrième par exemple, à l'égalité de teinte, comme dans les polarimètres ordinaires, puis on renversera le sens du courant électrique, et l'on verra l'une des moitiés de cette image plus sombre que l'autre; on tournera alors l'analyseur de manière à obtenir de nouveau l'égalité de teinte des deux moitiés de l'image, et l'angle dont on aura tourné l'analyseur mesurera le double de la rotation magnétique cherchée.

La méthode suppose, en principe, que la lumière étudiée soit monochromatique; mais, dans l'expérience actuelle, comme les rotations sont très petites, il n'est pas nécessaire que les rayons incidents aient une longueur d'onde unique. Nous reviendrons du reste plus loin sur cette question importante.

Dans les conditions les plus favorables, les rotations pouvaient être mesurées à 30″ près.

Glaces qui ferment le tube. — Dans l'expérience que nous venons de décrire, les rayons lumineux ne traversent que de l'air, et la rotation obtenue représente, à une très petite correction près, la rotation magnétique de ce gaz. Lorsque l'on veut opérer avec d'autres gaz, il devient nécessaire de fermer le tube par des glaces, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Les glaces G, G_1 (*Pl. I, fig.* 2) sont traversées par les rayons lumineux autant de fois que le tube lui-même, et, comme à chaque passage elles présentent quatre surfaces, on voit que les rayons lumineux correspondant à la quatrième image réfléchie auront traversé trente-six surfaces de verre; en y ajoutant les quatre surfaces des miroirs, cela fait quarante surfaces de verre sur le trajet de la lumière. On voit, dès lors, quelle doit être la perfection du travail de

ces surfaces pour que les images ne subissent aucune déformation appréciable. En outre, s'il arrivait que ces glaces aient une trempe même très légère, la dépolarisation de la lumière, qui eût été presque insensible pour un seul passage, fut devenue considérable.

Les premières glaces que nous avons eues étaient très bonnes; un accident les ayant brisées simultanément, nous avons eu beaucoup de peine à les remplacer, et il a fallu en essayer plusieurs paires avant de trouver celles qui ont servi dans tout ce travail, et qui valent au moins les premières. Ces glaces sont en verre de Saint-Gobain; elles ont $0^{m},005$ environ d'épaisseur et ont été travaillées avec le plus grand soin, de telle sorte qu'elles ne déforment absolument pas les images, au moins jusqu'à la cinquième. Même après neuf passages elles ne dépolarisent pas la lumière d'une manière appréciable, et l'on peut encore amener les images à l'égalité de teinte avec une précision remarquable.

Lorsque l'appareil n'est pas parfaitement réglé, on constate que les positions de l'égalité de teinte des diverses images ne sont plus rigoureusement les mêmes, comme cela devrait être. Ce fait tient alors à ce que les rayons qui arrivent à l'œil pour chaque image traversent plus ou moins obliquement le polariseur et l'analyseur. Cet inconvénient disparaît par le réglage; mais, comme on mesure toujours l'angle des deux déviations obtenues en renversant le sens du courant électrique, la direction absolue du plan de polarisation de la lumière incidente n'intervient pas dans les déterminations.

Il est également facile de prouver que les rayons lumineux qui traversent les glaces presque normalement ne peuvent, par suite des phénomènes de réfraction de la lumière polarisée, subir aucune amplification ou diminution appréciable dans leurs rotations magnétiques.

On a vérifié du reste, par une expérience spéciale, qu'une

petite rotation du plan de polarisation des rayons lumineux, subie par ceux-ci au sortir du polariseur, était encore la même pour la quatrième image réfléchie, de telle sorte que le passage à travers les glaces et les réflexions successives, en dehors de l'influence magnétique, n'apportaient dans les mesures aucune correction appréciable.

La seule correction notable que les glaces introduisent tient à la rotation magnétique qu'elles font subir au plan de polarisation de la lumière. Cette correction a été étudiée avec le plus grand soin et sera indiquée plus loin.

Il eût été préférable de l'annuler en éloignant davantage les glaces des bobines, mais cette disposition aurait conduit à donner à l'appareil des dimensions un peu trop considérables. On aurait pu également ne faire usage que des quatre bobines centrales ; mais la diminution dans le chemin parcouru par la lumière sous l'influence magnétique n'était pas compensée par l'augmentation d'intensité du courant de la pile circulant dans un solénoïde de moindre résistance. Nous avons préféré utiliser toutes les bobines que nous possédions et déterminer avec une grande exactitude, par des expériences spéciales, la correction des glaces, en soumettant celles-ci à une action magnétique connue assez considérable, puis en ramenant les résultats observés à ce qu'ils seraient dans les conditions de nos mesures avec les gaz.

La présence des glaces du tube sur le trajet des rayons lumineux donne encore lieu à un autre inconvénient qui complique le réglage du système. Chaque surface fonctionne comme un miroir, et l'on voit apparaître dans le champ visuel une très grande quantité d'images réfléchies ; on ne peut du reste les confondre avec les images réfléchies sur les miroirs, à cause de leur faible éclat, et elles s'éteignent presque complètement lorsque l'analyseur est tourné de manière à obtenir l'égalité de teinte.

Cependant il arrive que ces images accidentelles em-

piètent sur les images à étudier, et, comme les portions qui se superposent n'ont pas le même plan de polarisation, les mesures optiques deviennent très difficiles et parfois impossibles. Il faut alors, par tâtonnement, soit déplacer un peu les miroirs, soit caler le tube dans une position un peu différente, de manière que les réflexions accidentelles ne gênent pas les mesures à effectuer; en général, les images accidentelles se placent régulièrement un peu au-dessus ou au-dessous des images réfléchies par les miroirs.

Lorsque l'appareil était réglé, on le laissait aussi longtemps que possible dans cette position. On enlevait simplement à la fin de chaque journée d'expériences les miroirs argentés, qui se seraient altérés à l'air, et qui se replaçaient exactement dans la même position lorsque l'on recommençait une série d'observations; l'appareil se retrouvait alors tout réglé.

Les gaz étaient introduits dans le tube sans le déranger de sa position, par simple déplacement, sous l'influence d'une faible pression. On a évité avec le plus grand soin toute pression qui pût soit déformer les glaces, soit faire apparaître dans celles-ci des phénomènes de polarisation chromatique.

Presque toutes les séries d'expériences rapportées plus loin ont été faites sans déplacer le tube ni les glaces de leur position, qui est restée la même pendant plusieurs mois.

M. J. Duboscq, qui a construit cet appareil, a surmonté avec une rare perfection les difficultés de construction que présentait le réglage très délicat de toutes les pièces, ainsi que le travail des surfaces des glaces et des miroirs.

De l'emploi de piles de glaces amplificatrices. — Pour augmenter encore les rotations magnétiques observées, on pourrait recevoir les rayons polarisés sur une ou plusieurs piles de glaces placées en avant de l'analyseur.

On sait que, si la pile est convenablement orientée, une petite rotation du plan de polarisation incident peut être considérablement amplifiée.

Nous avons fait construire deux piles de glaces exactement sur les données prescrites par M. Fizeau [1]; mais leur emploi ne nous a pas donné, dans le cas actuel, tous les résultats que nous étions en droit d'attendre.

On reconnaît d'abord, si l'on veut faire usage d'un polariseur à pénombres, qu'il faut un prisme dont les deux plans ne fassent qu'un très petit angle, car cet angle est lui-même amplifié par le passage au travers des piles de glaces, et il peut arriver, comme cela se présente pour le polariseur décrit plus haut, que toute sensibilité disparaisse. En effet, dans notre appareil, les piles de glaces donnaient une amplification de neuf fois une petite rotation du plan de polarisation incident, et les plans principaux des deux moitiés de l'image du polariseur se trouvaient considérablement écartés.

Nous avons cherché à faire usage d'un gros prisme de Nicol muni d'une lame demi-onde, de façon à former un polariseur à pénombres de sensibilité variable; mais cet appareil exige l'emploi d'une source monochromatique et ne nous a pas donné de bons résultats. Même avec la lumière monochromatique, les deux moitiés de l'image ne sont pas dans les mêmes conditions physiques : l'une est polarisée elliptiquement et l'autre rectilignement. Pour des mesures aussi délicates que celles dont il est question ici, nous préférons de beaucoup le nicol coupé.

S'il eût suffi d'un polariseur convenable, nous aurions installé cette méthode avec la même précision que la méthode d'amplification par les miroirs; mais l'emploi des piles de glaces a, dans le cas actuel, un inconvénient bien plus grave. Nous comptions employer celles-ci concurremment

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVIII, p. 153; 1859.

avec les miroirs, de manière à obtenir des rotations de plusieurs degrés; malheureusement la plus petite variation dans l'angle des rayons incidents avec la normale aux piles de glaces change considérablement l'amplification, de sorte qu'elle n'est pas la même pour les diverses images. Il faudrait alors, après chaque mesure, déterminer expérimentalement l'amplification des piles de glaces, ce qui complique singulièrement les observations. En outre, cette amplification n'est pas la même pour les rayons de diverses couleurs; il faut donc faire usage d'une source de lumière à peu près rigoureusement monochromatique et, si l'on veut étudier les rotations des rayons de diverses longueurs d'onde, mesurer expérimentalement dans chaque cas l'amplification qui leur correspond. On verra plus loin les difficultés auxquelles a donné lieu le défaut d'homogénéité de la source de lumière que nous étions obligé d'employer; les corrections dues à cet ordre de phénomènes avec les piles de glaces étaient ainsi très complexes.

Cette multiplicité de mesures expérimentales et l'incertitude sur la véritable grandeur de l'amplification dans chaque cas enlèvent tout le bénéfice des grandes rotations que l'on peut obtenir et ne permettent pas une approximation relative plus grande. Aussi, pour ne pas trop multiplier les précautions très délicates dont nous sommes déjà obligé d'entourer nos mesures, avons-nous renoncé à faire usage des piles de glaces pour les déterminations qui font l'objet du présent Mémoire.

CHAPITRE II.

DE LA DISTRIBUTION DES INTENSITÉS MAGNÉTIQUES DANS L'APPAREIL. — ROTATION MAGNÉTIQUE D'UNE COLONNE DE SULFURE DE CARBONE LIQUIDE.

On sait que les rotations magnétiques du plan de polarisation de la lumière sont proportionnelles à l'intensité

magnétisante; les nombres que nous donnons plus loin n'auront donc une signification précise qu'à la seule condition de préciser en même temps l'intensité magnétique qui leur correspond.

On peut l'évaluer en grandeur absolue, mais cette détermination offre des difficultés nombreuses; il est beaucoup plus simple et plus exact de mesurer la rotation magnétique d'un corps bien déterminé, dans les conditions d'intensité magnétique où ont été faites les expériences, et de comparer les nombres obtenus à la rotation magnétique de ce corps, prise pour unité.

Dans nos recherches antérieures sur la polarisation rotatoire magnétique, nous avons déjà pris pour unité la rotation du plan de polarisation des rayons jaunes de la flamme du sodium traversant une colonne de sulfure de carbone liquide, à la température de 0°, sous une épaisseur égale à celle du corps étudié, et soumise à la même intensité magnétique.

Dans les expériences présentes, nous avons conservé la même unité.

Il devenait donc nécessaire de mesurer la rotation magnétique obtenue avec la lumière jaune du sodium traversant une colonne de sulfure de carbone égale à la longueur du chemin parcouru par les rayons lumineux dans l'appareil décrit plus haut.

Or, aux divers points du parcours des rayons lumineux, l'intensité magnétique n'est pas la même; elle est à peu près constante à l'intérieur du gros solénoïde formé par les six bobines électromagnétiques, mais elle diminue très rapidement en dehors de ces bobines et n'est presque plus appréciable à $0^{m},20$ environ des extrémités de celles-ci.

Cette action extérieure est très faible, comparée à l'influence magnétique à l'intérieur du solénoïde; cependant il était important d'étudier avec soin la variation d'inten-

sité avec la distance et la valeur précise de cette intensité aux divers points, en raison des conditions tout à fait spéciales de nos expériences.

En effet, nous avons vu que l'on était obligé d'interposer sur le trajet des rayons lumineux des glaces de verre de $0^m,005$ environ d'épaisseur. Or ces glaces ont un pouvoir rotatoire magnétique qui, pour la lumière jaune, est trois mille fois celui de l'air; on conçoit donc que, malgré la faible intensité magnétique à laquelle elles sont soumises, ces glaces puissent donner lieu à des corrections, qu'il est nécessaire de connaître avec toute la précision possible.

Pour effectuer ces diverses déterminations, nous avons fait construire un tube en cuivre de $0^m,50$ de longueur et nous avons placé ce tube au centre des diverses bobines. Une petite lunette servait à fixer exactement la position de l'une des extrémités du tube; puis on le faisait glisser de façon à amener l'autre extrémité exactement à la place occupée par la première. On déterminait, dans chaque position, la rotation magnétique de la colonne de sulfure de carbone, et la somme des rotations obtenues équivalait à la rotation d'une colonne unique ayant la longueur du solénoïde.

On mesurait la rotation magnétique avec la lumière jaune de la soude.

Nous avons dit plus haut que l'intensité magnétique variait d'une manière continue par suite des variations d'intensité du courant électrique ; dans toutes nos mesures, nous avons ramené les résultats à ce qu'ils seraient si le courant avait été constant et donnait dans notre boussole des sinus une déviation de 24°.

L'élévation continuelle de la température à l'intérieur des bobines pendant le passage du courant électrique très intense dont nous faisions usage introduit une correction très notable dans les mesures. Cette élévation de températur diminue le pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de

carbone, d'abord en affaiblissant sa densité, puis par un effet direct indépendant de la dilatation. Cette question a été étudiée pour divers liquides par M. de la Rive ([1]) et pour le sulfure de carbone par M. Bichat ([2]), qui a donné, pour exprimer la rotation de ce corps à diverses températures, la formule

$$1 - 0{,}00104\,t - 0{,}000014\,t^2.$$

Si la dilatation intervenait seule, on aurait

$$\frac{1}{1 + 0{,}0011398\,t + 0{,}000001370\,t^2}.$$

Jusque vers 12°, les deux expressions ne diffèrent pas d'une unité du troisième chiffre décimal; au delà, la différence s'accentue. Nous avons admis que la première formule exprimait assez approximativement la marche du phénomène, et nous avons ramené les rotations observées à ce qu'elles seraient à la température de 0°. Les nombres obtenus ne diffèrent que de quelques minutes de ceux auxquels conduit l'application de la formule de dilatation du sulfure de carbone.

On a ainsi obtenu, pour la rotation du sulfure de carbone à l'intérieur des diverses bobines, les nombres contenus dans le Tableau suivant. La multiplicité des mesures faites dans chaque cas permet de compter, pour la moyenne, sur une exactitude de quelques dixièmes de minute; on a inscrit les centièmes de minute tels qu'ils résultent du calcul des moyennes.

([1]) *Archives des Sciences naturelles*, Genève, 1870.

([2]) *Journal de Physique*, t. VIII, p. 204.

Rotations magnétiques du sulfure de carbone (lumière jaune D).

	Température moyenne de chaque série.	Rotations ramenées à la température de 0°.	Rotations dues aux verres qui ferment le tube de $0^m,50$.
1re bobine	15°	716′,21	1′,88
2e »	17,2	746,39	2,51
3e »	20,6	770,04	2,60
4e »	22,6	767,83	2,60
5e »	23,5	747,97	2,51
6e »	23,6	702,41	1,88
Total....		4450,85	13,98

Les verres qui ferment le tube de $0^m,50$ sont en crown et ont environ $1^{mm},5$ d'épaisseur. La rotation magnétique qu'ils font subir au plan de polarisation de la lumière est très faible. Elle a été déterminée directement avec le tube vide de liquide, et les rotations sont inscrites dans la dernière colonne du Tableau qui précède. La somme de ces corrections est de 13′,98 : on doit la retrancher de la somme totale des rotations observées.

Il convient également de retrancher à chaque mesure la rotation due à l'influence magnétique sur la colonne d'air traversée par les rayons lumineux. D'après ce qu'on verra plus loin, cette rotation, à 20° et à 760^{mm} de pression, est environ de 0′,58, soit 3′,48 à retrancher de la somme des rotations.

En plaçant à l'extérieur de la première bobine le tube de $0^m,50$, on a obtenu, dans les mêmes conditions magnétiques et à la température de 14°, une rotation qui, corrigée de celle de l'air, a été trouvée de 42′,41, ce qui à 0° ferait 43′,17. Il est du reste inutile de chercher à évaluer les intensités magnétiques à une distance plus grande des bobines, car une colonne de $0^m,20$ à partir de la première bobine

donne, à la température de 15°, 40′,6, soit 41′,37 à 0°, rotation presque égale à celle du tube de 0m,50.

Enfin on a étudié la variation de l'intensité avec la distance en observant la rotation d'un morceau de flint lourd, étudié dans nos précédentes recherches sous la désignation de verre n° 1 (Feil). Ce morceau a une longueur de 50mm,028. Il a été placé dans trois positions bout à bout. La première était telle que l'une des faces coïncidât avec la face extérieure de la bobine. On a ainsi obtenu les nombres suivants, corrigés de la rotation de l'air :

	Distance de l'une des faces du morceau de flint à la première bobine.	Rotations magnétiques du flint.	Rotations magnétiques d'une égale épaisseur de sulfure de carbone.
	mm	′	′
1°......	0	31,35	23,49
2°......	50	14,34	10,74
3°......	100	6,73	5,00
Total..			39,23

On a calculé dans la troisième colonne les rotations d'une égale épaisseur de sulfure de carbone. Les nombres ainsi obtenus se prêtent à une vérification, car leur somme doit représenter la rotation d'une colonne de 0m,15 de sulfure de carbone; or l'expérience a donné, pour la rotation de 0m,15 de sulfure de carbone dans ces conditions, 39′, alors que la somme précédente est 39′,2. Cette vérification est aussi satisfaisante que possible.

Au moyen de ces données on a pu construire une courbe dont l'aire donne avec beaucoup d'exactitude la rotation d'une épaisseur déterminée de sulfure de carbone à une distance quelconque de la bobine. Cette courbe nous a servi, comme on le verra, pour la détermination des diverses corrections qui peuvent affecter les mesures directes.

On voit donc, en résumé, que, si l'on suppose un rayon lumineux traversant une colonne indéfinie de sulfure de carbone soumise à l'action des six bobines électromagnétiques précédemment décrites, il suffit, pour tenir compte de l'action extérieure à ce solénoïde, d'ajouter aux rotations obtenues plus haut $43', 17 \times 2 = 86',34$.

En faisant toutes les corrections que nous venons d'indiquer, on peut dire que, pour des rayons lumineux traversant une colonne de sulfure de carbone comprise entre le polariseur et l'analyseur, et soumise à l'action électromagnétique précédemment définie, correspondant à 24° de déviation de la boussole des sinus, le plan de polarisation des rayons jaunes D, par le renversement du courant électrique, subirait une rotation de $4520' = 75°20'$. Ce nombre paraît exact à 10' près, car les diverses rotations mesurées sont exactes à 1' près, et la seule incertitude qui pourrait donner lieu à une erreur de quelques minutes est l'erreur que l'on aurait pu commettre sur les positions successives du tube dans son déplacement à l'intérieur des bobines.

Lorsque l'on comparera les nombres obtenus pour les gaz à ce dernier nombre, l'erreur sur la rotation du sulfure de carbone n'atteindra pas 0,002 du rapport cherché. Cette précision est supérieure à celle que nous avons pu réaliser pour les mesures relatives aux gaz.

CHAPITRE III.

DISCUSSION DES CAUSES D'ERREUR. — CORRECTIONS.

Dans les mesures si délicates dont nous donnons les résultats plus loin, il était de la plus haute importance d'étudier avec un soin particulier et de mesurer l'effet des diverses causes perturbatrices provenant de l'appareil lui-même. Les corrections que l'on doit faire subir aux résul-

tats observés, quoique très petites, sont en général du même ordre de grandeur que ceux-ci; aussi est-il nécessaire de les déterminer avec la plus grande exactitude.

Elles peuvent se grouper de la manière suivante :

I. Variations dans l'intensité électromagnétique.

II. Défaut d'homogénéité de la source lumineuse.

III. Rotations magnétiques exercées par les glaces et les verres des miroirs interposés sur le trajet des rayons lumineux.

IV. Corrections dues aux variations de la température des gaz.

V. Déplacement du point lumineux.

I. — Variations de l'intensité électromagnétique.

Nous avons déjà dit plus haut que l'échauffement des conducteurs pendant le passage du courant électrique et le fonctionnement de la pile donnait lieu à une variation régulière de l'intensité électromagnétique, et que l'on mesurait, à chaque instant, l'intensité d'un courant dérivé, intensité proportionnelle à celle du courant électrique principal. Les nombres obtenus permettent de ramener par une simple proportion les résultats observés à ce qu'ils seraient si l'intensité était restée constante. L'exactitude des nombres obtenus dépendra donc de la précision avec laquelle seront mesurées les intensités. On faisait usage d'une boussole des sinus placée à $10^{m},50$ du milieu du gros solénoïde de l'appareil. A cette distance l'influence magnétique sur la boussole était encore sensible et déviait l'aiguille de $10'$ environ à droite ou à gauche, suivant le sens du courant dans les bobines. Pour éliminer cette cause perturbatrice, chaque détermination d'intensité se composait de deux mesures consécutives, faites en renversant le sens du courant électrique dans les bobines, et l'on prenait pour mesure définitive la moyenne des deux déviations obtenues.

Ces déterminations pendant le cours d'une série d'expériences se répétaient très fréquemment, toutes les dix minutes ou tous les quarts d'heure. On s'est assuré que, pour les mesures comprises dans ces intervalles de temps, les nombres obtenus par interpolation donnaient l'intensité du courant avec une précision égale à celle des déterminations directes.

Les déviations de la boussole ont varié entre 25° et 22° environ; pour une même série, la variation totale du matin au soir atteignait à peine 2°. On a ramené tous les résultats à ce qu'ils seraient si la déviation avait été constamment 24°.

L'erreur dans la mesure des angles ne dépassait pas 1′, en sorte que les erreurs sur les intensités ne pouvaient atteindre 0,001 de leur valeur. Cette précision est supérieure à celle des nombres obtenus pour les rotations magnétiques des gaz.

II. — Défaut d'homogénéité de la source lumineuse.

Un polarimètre à pénombres, formé d'un nicol coupé, tel que celui dont nous avons fait usage, pourrait servir à l'étude d'une lumière de couleur quelconque si les rayons lumineux de diverses longueurs d'onde éprouvaient la même action. On sait au contraire que sous l'influence du magnétisme les plans de polarisation des divers rayons sont inégalement déviés; l'image du polariseur se colore de teintes diverses, et, pour que les mesures soient possibles, il est nécessaire de faire usage d'une source de lumière monochromatique.

D'un autre côté, pour notre appareil il fallait une source de lumière très vive, car les rayons lumineux parcourent généralement un chemin très long avant d'arriver à l'œil; les passages à travers les glaces et les réflexions succes-

sives sont autant de causes de perte de lumière, et l'égalité de teinte est obtenue en éteignant presque les images et ne conservant plus que 0,0019 environ [1] de l'intensité de la lumière incidente.

Nous avons d'abord essayé de projeter le dard d'un chalumeau à gaz oxyhydrique sur un gros morceau de chlorure de sodium fondu. La lumière est très belle pendant un instant, mais le corps entre rapidement en fusion avant qu'on ait eu le temps de terminer une mesure en changeant le sens du courant électrique. On peut bien, il est vrai, entretenir la lumière en déplaçant progressivement le morceau de chlorure de sodium qui ne fond qu'en un point ; mais il se présente alors une cause d'erreur assez grave : le point lumineux se déplace, et à ce déplacement correspondent des déviations du plan de polarisation qui troublent complètement les phénomènes dus à l'influence magnétique. Nous avons donc renoncé à l'emploi de cette source de lumière.

Lorsque l'on remplace le morceau de chlorure de sodium dont il vient d'être question par un bâton de chaux vive, la lumière émise par la chaux incandescente est composée de presque tous les rayons qui forment la partie visible du spectre solaire ; mais le point lumineux a l'avantage de rester à peu près rigoureusement fixe.

Comme les rotations observées dans l'appareil sont très petites, les images ne se colorent que très faiblement et les mesures d'égalité de teinte peuvent se faire avec une

---

(1) Ce nombre s'obtient comme il suit : la position de l'analyseur qui correspond à l'égalité de teinte est à $2°30'$ de celles qui correspondent à l'extinction de chaque moitié de l'image du polariseur. Dans cette position l'intensité lumineuse est donc représentée par

$$\cos^2 87°30' = 0{,}001900,$$

l'intensité de la lumière incidente étant prise pour unité.

grande exactitude. Elles deviennent encore plus nettes si l'on a soin d'interposer entre la source de lumière et le polariseur un écran coloré qui ne laisse passer qu'une étroite région du spectre.

A ce point de vue, le défaut d'homogénéité de la source de lumière n'apporte donc qu'une faible perturbation dans l'appréciation de l'égalité de teinte des deux moitiés de l'image ; mais cependant la connaissance imparfaite de la longueur d'onde des rayons lumineux qui arrivent à l'œil constitue une grave incertitude qu'il importe de faire disparaître.

En effet, il arrive, comme on le verra plus loin, que les rotations magnétiques des plans de polarisation des rayons lumineux de diverses longueurs d'onde traversant une colonne gazeuse sont en général, à très peu près, en raison inverse du carré de leur longueur d'onde. La moindre variation dans la nature des rayons pour lesquels on apprécie l'égalité de teinte modifie donc notablement la grandeur de la rotation magnétique correspondante, et notre appareil était assez sensible pour manifester ces variations.

Une petite différence dans la pression de l'oxygène du chalumeau fait varier la température de la chaux incandescente, et par suite la qualité de la lumière qu'elle émet, lumière qui est d'autant plus riche en rayons très réfrangibles que la température est plus élevée.

A chaque passage à travers les glaces et à chaque réflexion sur les miroirs il se perd une petite quantité de lumière, de sorte que la couleur de chacune des images réfléchies n'est pas rigoureusement la même. A mesure que le nombre des réflexions augmente, la couleur des images correspondantes se rapproche de la couleur que la source émet en plus grande quantité.

Pour profiter de toute la sensibilité de notre appareil et

effectuer les mesures avec toute la précision qu'elles pouvaient comporter, il était donc nécessaire d'évaluer la longueur d'onde moyenne des rayons lumineux qui arrivaient à l'œil dans chacune de nos expériences.

On a mesuré, pour ces rayons, la rotation de leur plan de polarisation lorsqu'ils traversent une même colonne de sulfure de carbone ou d'un autre corps, tel que le verre, avec lequel on a préalablement étudié le phénomène.

Pour le sulfure de carbone, par exemple, on connaît les rapports des rotations magnétiques relatives aux rayons jaunes D et aux rayons d'une longueur d'onde quelconque. Il suffit donc de connaître la rotation magnétique des rayons étudiés, rapportée à la rotation de la lumière jaune, pour en déduire approximativement la valeur de la longueur d'onde. Nous avons déjà eu l'occasion d'appliquer cette méthode dans des recherches précédentes (1) et de vérifier ultérieurement (2) l'exactitude des résultats ainsi obtenus.

On peut employer, pour mesurer la rotation du plan de polarisation de la lumière, d'autres méthodes qui permettent de connaître d'une manière très précise la longueur d'onde de la lumière pour laquelle on effectue les mesures; mais, comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le Mémoire cité plus haut, ces méthodes ne comportent pas la même sensibilité que le polarimètre à pénombres, lorsque les rotations à mesurer sont très petites.

Dans les recherches présentes, nous nous sommes proposé à la fois de déterminer les rotations magnétiques de divers gaz pour des rayons lumineux de même longueur d'onde et de comparer entre eux les pouvoirs rotatoires

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, 1877.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 1227.

magnétiques d'un même corps pour les rayons lumineux de diverses longueurs d'onde. On vient de voir que les deux études devaient marcher parallèlement.

Nous avons employé la lumière de la chaux incandescente, soit vue directement, soit au travers d'écrans colorés, qui ont été :

1° Des verres rouges assez foncés, au protoxyde de cuivre ;

2° Des verres jaune clair ;

3° Un verre vert bleuâtre, qui arrêtait presque tous les rayons rouges et laissait principalement passer les rayons voisins du groupe E du spectre solaire ;

4° Un écran liquide contenant du nitrate de cuivre ammoniacal, et laissant passer un faisceau de rayons lumineux dont la partie la plus intense avait une longueur d'onde moyenne comprise entre les raies E et F du spectre solaire.

Ces diverses sources lumineuses, vues au travers d'une colonne de $0^{m},50$ de sulfure de carbone, ont donné les résultats suivants.

On a pris pour unité la rotation obtenue dans les mêmes conditions magnétiques pour les rayons jaunes D.

Les divergences que l'on observe entre les résultats relatifs à une même lumière colorée tiennent aux différences de température de la source dans les diverses séries et montrent l'importance relative des variations d'éclat de la chaux incandescente.

Rotations magnétiques du sulfure de carbone pour les diverses sources lumineuses.

	Séries.	Rotations magnétiques rapportées à celle de la lumière jaune D.	Moyenne.	Longueur d'onde moyenne, déduite des rotations.
Verre rouge n° 1...	2e.....	0,812		
	3e.....	0,803	0,808	645,0
	4e.....	0,809		
Verre rouge n° 2...	2e.....	0,838		
	3e.....	0,824	0,836	634,5
	4e.....	0,847		
Rayons jaunes D...		1,000		589,2
Verre jaune........	1re....	0,968		
	2e.....	1,080	1,028	582,0
	3e.....	1,028		
Lumière blanche.... (Chaux incandescente)	1re....	1,066		571,5
Verre vert.........	1re....	1,332		
	2e.....	1,232	1,274	528,5
	3e.....	1,245		
	4e.....	1,287		
Écran bleu........	2e.....	1,458		
	3e.....	1,498	1,480	500,0
	4e.....	1,482		

Ces résultats correspondent à la lumière que l'on reçoit après un seul passage des rayons lumineux à travers notre appareil; ils sont, comme on le voit, assez variables avec l'intensité lumineuse. La première série a été obtenue avec une intensité particulièrement faible, tandis que les autres résultats, plus concordants, correspondent à peu près à la température maximum que nous pouvions donner au bâton de chaux, condition que nous cherchions toujours à réaliser dans nos expériences.

Afin de mieux préciser la longueur d'onde de la lumière pour chacune des images réfléchies, nous avons opéré de la manière suivante. Le gros tube a été retiré de l'intérieur des bobines, les glaces ont été dévissées et placées à l'intérieur de la première bobine, dans laquelle nous avons fait passer le courant de toute la pile en séparant du circuit les autres bobines; de cette manière, l'intensité magnétique était très considérable. Puis nous avons disposé le système optique comme pour nos expériences avec les gaz; les rayons lumineux traversaient plusieurs fois les glaces, et leur plan de polarisation subissait des rotations magnétiques inégales qui ont été mesurées pour chaque image.

Le Tableau suivant renferme les résultats obtenus. Pour plus de facilité dans les comparaisons, les nombres observés ont été réduits à ce qu'ils seraient pour l'intensité du courant électrique qui nous a servi d'unité dans tout ce travail; mais, comme ils proviennent de rotations plus considérables, leur précision est plus grande. Nous avons indiqué les centièmes de minute tels qu'ils sont donnés par le calcul des moyennes; on répond au plus des dixièmes de minute. Dans ce Tableau nous avons dû faire quelques corrections qui seront justifiées plus loin, notamment l'action du magnétisme sur la colonne d'air qui se trouve soumise à l'action de la bobine électromagnétique, et l'influence que celle-ci exerce sur le verre du miroir le plus rapproché.

Enfin, comme la loi de dispersion des plans de polarisation des divers rayons colorés est connue pour le crown, on peut déduire des rotations observées une valeur approchée de la longueur d'onde moyenne des rayons lumineux qui arrivent à l'œil pour chaque image.

Rotations magnétiques obtenues avec les glaces du tube placées dans la première bobine.

	ROUGE.			D.	JAUNE.		BLANC (chaux incandescente).				VERT.			BLEU.
	3ᵉ image	2ᵉ image	1ʳᵉ imag.	Image directe.	3ᵉ image	2ᵉ image	4ᵉ image	3ᵉ image	2ᵉ image	1ʳᵉ imag.	3ᵉ image	2ᵉ image	1ʳᵉ imag.	1ʳᵉ imag.
Rotations observées...	44′,98	29′,62	19′,29	7′,40	53′,60	39′,84	65′,41	53′,20	38′,50	23′,23	67′,99	45′,20	28′,32	33′,24
Correction du miroir.	0,12	0,12	0,12	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,18	0,18	0,18	0,21
Correction de l'air...	0,74	0,55	0,33	0,11	0,84	0,60	1,08	0,84	0,60	0,36	1,06	0,75	0,45	0,53
Correction totale....	0,86	0,67	0,45	0,25	0,99	0,75	1,23	0,99	0,75	0,51	1,24	0,93	0,63	0,74
Rotations corrigées...	44,12	28,95	18,84	7,15	52,61	39,09	64,18	52,21	37,75	22,72	66,75	44,27	27,69	32,50
Rotations pour un seul passage à travers le tube..............	6,30	5,79	6,28	7,15	7,52	7,82	7,13	7,46	7,55	7,57	9,53	8,86	9,23	10,83
Rapports............	0,881	0,809	0,877	1,000	1,052	1,093	0,99	1,043	1,055	1,057	1,332	1,239	1,290	1,514
Longueurs d'onde approximatives en millionièmes de millim.	625	650	626	589,2	575	564	590	578	574	573	514	532	521	480

On voit que les longueurs d'onde déduites de ces observations sont sensiblement les mêmes qu'avec le sulfure de carbone. La composition de la lumière des diverses images réfléchies varie peu lorsqu'on fait usage des écrans colorés; mais, avec la lumière vue directement sans écran, l'influence de la coloration des images successives est bien manifeste. Ainsi nous venons de trouver :

Pour l'image directe........	$\lambda = 0{,}000571$
» la 1re image réfléchie...	0,000573
» la 2e image...........	0,000574
» la 3e image...........	0,000578
» la 4e image...........	0,000590

La réfrangibilité diminue régulièrement lorsque le nombre des réflexions augmente.

III. — Rotations magnétiques exercées par les glaces interposées sur le trajet des rayons lumineux.

Nous avons fait remarquer que, par suite des nécessités de construction, les rayons lumineux traversaient des masses de verre assez considérables, soumises à des actions électromagnétiques aussi faibles que possible. Néanmoins le pouvoir rotatoire des solides est si grand par rapport à celui des gaz, que les rotations produites par ces masses de verre sont de l'ordre de grandeur des phénomènes à mesurer.

Un moyen très simple de déterminer à la fois toutes les corrections était de faire le vide dans le tube et de mesurer la rotation obtenue, dans ces conditions, pour chaque source de lumière, puis de remplir ce tube de gaz et de faire les expériences. Nous avons tout d'abord essayé d'opérer ainsi; mais ce procédé présente de nombreux inconvénients, entre autres celui d'exposer les glaces à être brisées. Lorsque le tube est vide d'air, les glaces supportent une

pression de 50^{kg} environ ; or on sait que, sous l'influence d'une pression même assez faible, le pouvoir rotatoire des corps diminue notablement. On ne mesure donc pas, dans ces conditions, la vraie valeur de l'influence des glaces sur les rotations lorsque le tube est plein de gaz, et les différences ne sont pas négligeables. En outre, sous l'effort qu'elles ont à supporter, les glaces présentent des phénomènes de polarisation elliptique qui altèrent profondément les mesures.

Pour éviter ces divers inconvénients, nous avons pris le parti d'opérer toujours à des pressions très voisines de la pression atmosphérique. On remplit le tube des divers gaz à étudier, en procédant par déplacement et faisant passer dans le tube plusieurs centaines de litres de gaz. On peut ainsi obtenir, dans le tube, des gaz ne contenant que quelques centièmes d'impuretés, dont on tient compte, du reste.

On s'est assuré que dans ces conditions les glaces ne donnaient pas lieu à des phénomènes de polarisation elliptique sensibles qui puissent troubler les mesures. Ainsi nous avons placé immédiatement après le polariseur une petite cuve d'eau sucrée donnant une rotation de 55′ pour la lumière jaune, et, en mesurant cette rotation au moyen de la quatrième image réfléchie, on a trouvé exactement la même rotation de 55′. Les rayons avaient traversé alors quarante surfaces de verre.

Cependant on doit observer que, lorsque le tube est très chaud, les glaces s'échauffent inégalement par le pourtour et présentent des phénomènes de trempe assez faibles et momentanés. On pourrait orienter les glaces de manière à compenser les effets produits, mais il vaut mieux diriger les expériences de manière à éviter ces perturbations et rejeter les observations que l'on pourrait croire entachées de cette cause d'erreur.

Pour déterminer l'influence des glaces, on mesurait la

rotation magnétique au travers du tube plein d'air; puis on dévissait les glaces, et l'on mesurait les nouvelles rotations obtenues; la différence donnait l'action des glaces. Mais cette différence provenait elle-même de nombres très petits; il était très important de contrôler par des mesures spéciales la valeur de cette correction, qui affecte toutes les mesures.

On a déterminé alors l'intensité magnétique à la place même occupée par les glaces, soit directement, soit au moyen de la courbe dont nous avons parlé page 312. Cette courbe donne le rapport des intensités magnétiques à l'intérieur de la première bobine et à une distance quelconque de celles-ci. Pour les glaces dont le milieu est environ à $0^{m},14$ de la face extérieure des bobines, le rapport des intensités magnétiques qu'elles subissent à celle de l'intérieur de la bobine a été trouvé égal à 0,067.

Un morceau de verre pesant placé à l'intérieur de la première bobine a donné pour la lumière jaune une rotation de $106',10$, et à la place des glaces du tube il a donné $7',1$. Le rapport des deux rotations est également 0,067. Nous avons adopté ce nombre. Dès lors, connaissant les rotations magnétiques des glaces à l'intérieur de la première bobine (p. 322), on pouvait en déduire les corrections cherchées avec les diverses couleurs et avec les diverses images.

A cette correction il faut en ajouter une seconde plus faible. On a vu qu'avant et après les réflexions successives les rayons lumineux traversaient les miroirs eux-mêmes. Ceux-ci sont en glace de Saint-Gobain et ont $7^{mm},9$ d'épaisseur. L'intensité magnétique à laquelle ils sont soumis a été trouvée égale à 0,026 de celle qui existe à l'intérieur de la première bobine, et, en tenant compte des épaisseurs relatives des glaces et des miroirs, on reconnaît que, pour obtenir la rotation magnétique à laquelle ils donnent lieu, il faut multiplier les nombres obtenus pour les

glaces, à l'intérieur des bobines (p. 322), par le nombre 0,040.

On a ainsi établi le Tableau suivant, qui renferme les corrections que l'on doit faire subir aux mesures directes :

Corrections des glaces et des verres des miroirs.

Rouge.

	4e image.	3e image.	2e image.	1re image.
Glaces.....	3',49	2',94	2',10	1',26
Miroirs....	0',25	0',25	0',25	0',25
	3',74	3',19	2',35	1',51

Blanc (chaux incandescente); jaune.

	4e image. D.	3e image.	2e image.	1re image.
Glaces.....	4',30	3',50	2',53	1',52
Miroirs....	0',28	0',29	0',30	0',30
	4',58	3',79	2',80	1',82

Vert.

	4e image.	3e image.	2e image.	1re image.
Glaces.....	5',75	4',47	3',10	1',85
Miroirs....	0',38	0',38	0',37	0',37
	6',13	4',85	3',47	2',22

Bleu.

	4e image.	3e image.	2e image.	1re image.
Glaces.....	»	»	»	2',16
Miroirs....	»	»	»	0',42
	»	»	»	2',58

Ces nombres étant calculés au moyen de nombres plus grands, on peut compter sur les dixièmes de minute, et les centièmes sont donnés seulement ici tels qu'ils résultent des calculs.

En terminant l'examen de cette question, nous ferons observer que, les rotations à mesurer dans les gaz étant très petites, on a dû sacrifier toutes les considérations secondaires à la perfection du réglage du système optique, perfection sans laquelle les mesures étaient impossibles.

IV. — Correction de la température.

Nous avons dit plus haut que la température du tube s'élevait rapidement à 30° ou 40° C. par suite du passage du courant électrique dans les bobines. Il était très important de connaître la température moyenne des gaz dans chaque série d'expériences.

Pour cela nous avons mesuré la température du tube en cuivre au moyen de thermomètres de contact à réservoir courbe. D'un autre côté, le tube fonctionnait lui-même comme thermomètre à gaz; il était en communication permanente avec un manomètre à mercure qui donnait, à chaque instant, la pression du gaz à l'intérieur du tube, lorsque l'on connaissait la pression atmosphérique. La température déduite des observations de pression a été toujours la même que celle qui était donnée par les thermomètres. La comparaison de ces températures nous a permis de reconnaître quand il y avait des fuites de gaz dans le tube.

Les résultats observés, pour être comparables, ont dû être ramenés à la même pression de 760^{mm} de mercure et à la même densité. Nous avons choisi pour unité celle qui correspond à la température de 0°. La correction relative à la pression et à la densité pouvait atteindre 0,10 de la valeur des nombres trouvés expérimentalement.

Nous avons admis que le pouvoir rotatoire magnétique des gaz étudiés entre 0° et 40° variait proportionnellement à la densité ou en raison inverse du module de dilatation $(1+\alpha t)$. On a ainsi négligé l'existence probable d'une petite variation du pouvoir rotatoire moléculaire du gaz avec la

température ; mais on peut remarquer que, si cette variation est pour les gaz du même ordre de grandeur que pour les autres substances, elle doit échapper à nos mesures, car elle est de l'ordre des erreurs d'observation. La concordance des résultats obtenus à diverses températures semble justifier cette hypothèse. En ce qui concerne les nombres qui sont donnés plus loin, on peut dire qu'ils ont été obtenus entre 10° et 40° de température, et qu'ils ont été ramenés à une pression et à un volume unique pour les divers gaz en multipliant les nombres trouvés par le facteur $\frac{760}{H}(1+\alpha t)$, H étant la pression des gaz, t leur température et α leur coefficient de dilatation.

V. — Déplacement du point lumineux.

Le point lumineux n'occupe pas une position invariablement fixe ; bien que le chalumeau soit solidaire du polariseur, il arrive que, suivant la pression plus ou moins grande du gaz oxygène qui alimente la combustion, le point lumineux s'élève ou s'abaisse sur le bâton de chaux. Ce dernier lui-même se creuse un peu et déplace, par ce fait, la région incandescente.

A ces petits déplacements du point lumineux correspondent de petites variations dans le plan de polarisation des diverses images et, si un déplacement brusque venait à se produire pendant le cours d'une mesure, celle-ci serait erronée. Afin de se mettre à l'abri de ces variations, on a exécuté un grand nombre de mesures consécutives en alternant le sens du courant électrique dans les bobines.

La plupart du temps il était facile de voir, par la constance de la direction des plans de polarisation déviés dans un sens ou dans l'autre, que la source lumineuse était fixe. Parfois on constatait un déplacement graduel des plans de polarisation, mais, comme les déviations dans un sens ou dans l'autre étaient mesurées alternativement, on pouvait éli-

miner cette cause d'erreur en prenant la moyenne des déviations dans un sens et la moyenne des déviations dans l'autre.

Tous les nombres obtenus ont été examinés avec grand soin à ce point de vue, et les moyennes ont été calculées de deux manières : la première en prenant les moyennes des doubles rotations observées directement ; la seconde en déduisant la rotation de la différence entre les positions moyennes des plans de polarisation déviés dans un sens ou dans l'autre.

Lorsque les deux calculs ne donnaient pas exactement le même résultat, on prenait la moyenne des deux nombres; les différences ne portaient du reste généralement que sur quelques dixièmes de minute d'angle.

Enfin nous ajouterons que tous les phénomènes qui peuvent être dus à la dilatation même du tube de cuivre doivent être considérés comme n'apportant aucune perturbation appréciable dans nos mesures.

PRÉCISION DES MESURES.

Les rotations magnétiques obtenues pour les gaz sont parfois si faibles, qu'il est très important de se rendre compte le plus exactement possible du degré de précision des observations. Cette détermination présente, comme on va le voir, de grandes difficultés, et l'on se bornera à indiquer des limites supérieures pour les erreurs à craindre.

Les causes qui peuvent altérer les mesures sont les suivantes :

1° La précision plus ou moins grande dans la détermination de la position des plans de polarisation, par suite de l'imperfection avec laquelle l'œil apprécie l'égalité de teinte des deux moitiés de l'image du polariseur ;

2° La précision avec laquelle on mesure l'intensité électromagnétique ;

3° L'incertitude sur la véritable longueur d'onde de la lumière étudiée ;

4° La mesure plus ou moins exacte de la température et de la pression des gaz ;

5° Le déplacement accidentel du point lumineux.

L'influence des quatre dernières causes d'erreur est très petite par rapport à la première. En donnant à celle-ci une valeur maximum, on peut se rendre compte de la grandeur maximum que peuvent atteindre les erreurs dans nos expériences.

Soient R la rotation magnétique cherchée pour un gaz déterminé, soumis à l'action d'un courant électrique d'intensité I, et Λ la longueur d'onde des rayons lumineux auxquels on rapporte les observations; soient ρ la rotation mesurée pour l'intensité i et λ la longueur d'onde de la lumière étudiée. On verra plus loin que l'on peut poser

$$\frac{R}{\Lambda^2} = \frac{\rho}{\lambda^2}\,\frac{I}{i}\,\frac{760}{H}(1 + \alpha t).$$

En prenant les logarithmes des deux membres et différentiant, on a

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} - \frac{2\,d\lambda}{\lambda} - \frac{di}{i} - \frac{dH}{H} + \frac{\alpha\,dt}{1 + \alpha t}.$$

Chacun des termes du second membre représente l'erreur relative due à la variation de chaque élément et peut être positif ou négatif. Il est clair que le cas le plus défavorable aux mesures sera celui où tous les termes auront même signe et s'ajouteront.

Or on a vu plus haut (p. 315) que $\frac{di}{i}$ ne pouvait dépasser 0,001.

La variation possible de λ peut se déduire des expériences faites avec le sulfure de carbone (p. 320). On voit

facilement que les variations d'éclat de la chaux incandescente au travers du même écran coloré ne donnent pas, pour le rapport $\frac{2\,d\lambda}{\lambda}$, des valeurs supérieures à 0,05; $\frac{d\mathrm{H}}{\mathrm{H}}$ n'atteint pas 0,002, et il faudrait faire une erreur de 1° sur la température des gaz pour que le rapport $\frac{\alpha\,dt}{1+\alpha t}$ fût 0,003.

Reste donc l'erreur $\frac{d\rho}{\rho}$. Avec un appareil à pénombres, on détermine très facilement la position de l'égalité de teinte à 1′ près. Comme les rotations cherchées se déduisent de la différence entre deux mesures, l'erreur maximum ne peut dépasser 2′.

Admettons cette valeur limite $d\rho = 2'$, et calculons l'erreur relative pour deux gaz, l'air, qui nous a donné les plus petites rotations, et le gaz oléfiant qui a donné les plus grandes :

Pour l'air............	$\rho = 6',4$	$\frac{d\rho}{\rho} = 0,3$	$\frac{d\mathrm{R}}{\mathrm{R}} = 0,35$,
Pour le gaz oléfiant.....	$\rho = 40',0$	$\frac{d\rho}{\rho} = 0,05$	$\frac{d\mathrm{R}}{\mathrm{R}} = 0,10$.

On pourrait donc à la rigueur, si l'on ne faisait qu'une détermination isolée, commettre une erreur qui, selon la grandeur de la rotation cherchée, varierait entre le tiers et le dixième de celle-ci.

Ces nombres sont loin de donner la précision à laquelle on parvient en multipliant les observations. Par exemple, pour les deux gaz que nous venons de citer, nous avons accumulé environ cent cinquante mesures qui se contrôlent mutuellement et permettent de voir quelles sont les observations par trop inexactes qui doivent être rejetées.

Ne pouvant déterminer séparément la valeur des causes d'erreur les plus importantes, nous avons cherché à mettre

en évidence la précision de chaque série par la concordance plus ou moins grande dans les mesures.

Supposons que la moyenne des nombres d'une série d'observations soit la vraie valeur de la rotation cherchée ; on peut comparer chaque mesure à cette moyenne et calculer les écarts positifs ou négatifs dans chaque cas. Donnons-leur à tous le même signe et prenons la moyenne : on aura un nombre que nous appellerons l'*écart moyen*, et qui peut donner une idée de la précision de chacune des mesures de la série. Pour ce calcul on a tenu compte de toutes les observations, même de celles qui présentent exceptionnellement des écarts excessifs, dus à des causes accidentelles.

Dans les Tableaux qui suivent (p. 335 et suiv.), nous avons mis en regard des nombres adoptés les valeurs des écarts moyens ainsi calculés pour chaque série ; mais il faut observer que cet écart n'est pas l'*erreur à craindre*. On peut prévoir qu'elle est bien plus petite, comme le montre du reste la concordance des résultats déduits de séries différentes. Les écarts moyens ne sont que des limites supérieures des erreurs.

Si la seule cause d'erreur était celle qui tient à la mesure optique, les diverses séries devraient donner les rotations cherchées avec une précision d'autant plus grande que l'on observe une image réfléchie d'un ordre plus élevé, car la même erreur porterait sur un multiple de l'inconnue, et l'application de la méthode des moindres carrés pour le calcul des moyennes serait toute indiquée. Mais certaines perturbations, telles qu'une variation dans la longueur d'onde de la lumière étudiée, portent sur la valeur même de la rotation inconnue. Aussi a-t-il fallu comparer chacune des rotations à la longueur d'onde moyenne qui lui correspond.

Nous avons reconnu que les résultats obtenus avec diffé-

rents rayons colorés sont à très peu près en raison inverse des carrés des longueurs d'onde, et les écarts à cette loi simple sont de l'ordre des erreurs d'observation. Cette remarque nous a permis alors de faire concourir à la détermination de la rotation magnétique qui correspond à des rayons lumineux d'une longueur d'onde déterminée, par exemple les rayons jaunes D, toutes les observations relatives à un même gaz, au nombre de cent cinquante environ pour l'air et le gaz oléfiant.

Or on sait que la moyenne d'une centaine d'observations faites avec le plus de soin possible peut être considérée comme dix fois plus précise que l'une des mesures prise isolément : on voit donc que, pour les nombres dont il est question, on peut compter sur une exactitude de $\frac{1}{10}$ de minute d'angle.

On verra plus loin (p. 362) que les nombres déduits comme il vient d'être dit des observations relatives aux diverses couleurs ne diffèrent pas entre eux de plus de $\frac{1}{70}$ pour l'air et de $\frac{1}{360}$ pour le gaz oléfiant.

Dans les Tableaux qui suivent, les nombres sont exprimés en minutes d'angle ; bien que l'on ne puisse répondre toujours du premier chiffre décimal, nous avons donné les résultats avec deux chiffres décimaux, tels qu'ils résultent du calcul des moyennes.

CHAPITRE IV.

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES.

On vient de voir quelle était l'importance relative des diverses corrections qui affectent les observations directes. Parmi celles-ci, il en est une qui s'applique à toutes les autres corrections : c'est la variation de l'intensité électromagnétique.

Nous avons reconnu qu'elle ne variait que dans des

limites restreintes, et nous avons fait tout d'abord cette correction, afin d'avoir des nombres comparables. Les Tableaux qui suivent ne contiennent que les nombres ainsi corrigés. Les valeurs des autres corrections sont indiquées dans les Tableaux eux-mêmes, afin que l'on puisse bien se rendre compte de leur grandeur relative, car elles comportent les mêmes causes d'erreur que les observations elles-mêmes.

Nous allons examiner successivement les résultats obtenus avec divers gaz.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Les observations relatives à l'air atmosphérique ont été nombreuses, d'abord parce que le pouvoir rotatoire magnétique de ce corps constitue une donnée physique importante, et ensuite parce qu'il était possible de faire des déterminations sans interposer sur le trajet de la lumière les glaces du tube et de vérifier ainsi les nombres adoptés pour la rotation magnétique due au passage des rayons lumineux à travers celles-ci.

En dehors des déterminations qui suivent, nous en avons exécuté un grand nombre d'autres à une époque où l'installation des appareils n'était pas définitive. Cependant la moyenne des résultats trouvés antérieurement est identique à celle qui se déduit des nombres qui vont suivre.

Air atmosphérique.

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $\frac{(1+\alpha t)\,760}{H}$	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.		ROTATIONS magnétiques corrigées	ÉCARTS moyens.
Lumière blanche (chaux incandescente). — 4e image (9 passages).							
1° Mesures sans les glaces du tube (ancienne disposition des appareils).							
13 mai 1879.	30°,7	764mm,0	1,100		6′,17	6′,78	1′,1
Disposition définitive.							
16 janv. 1880.	10,0	763,2	1,033		6,56	6,48	1,8
				Miroirs.	0,28		
				Différ..	6,28		
19 mars 1880.	16,0	768,0	1,048		6,44	6,45	1,0
				Miroirs.	0,28		
				Différ..	6,16		
2° Mesures avec les glaces du tube.							
16 janv. 1880.	16,5	762,8	1,056		10,74	6,50	1,0
				Corr...	4,58		
				Différ..	6,16		
11 mars 1880.	14,0	801,3	1,032		10,92	6,54	1,6
				Corr...	4,58		
				Différ..	6,34		
3e *image* (7 *passages*).							
6 mars 1880.	21,0	791,8	1,033		8,77	5,14	1,1
				Corr...	3,79		
				Différ..	4,98		

Air atmosphérique (suite).

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $\frac{(1+\alpha t)\,760}{H}$.	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.	ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens
Lumière jaune (verre jaune). — 4e image (9 passages).						
1° Mesures sans les glaces.						
19 mars 1880.	20°,7	767mm,9	1,064	6′,15 Miroirs. 0,28 Différ... 5,87	6′,18	0′,8
» (2e série).	35,0	766,3	1,119	5,05 Miroirs. 0,28 Différ... 4,77	5,34	0,4
2° Mesure avec les glaces.						
11 mars 1880.	33,0	820,3	1,038	10,95 Corr... 4,58 Différ.. 6,37	6,61	1,2
Lumière rouge (verre rouge n° 2). — 4e image (9 passages).						
Mesure sans les glaces.						
19 mars 1880.	30,6	766,5	1,102	5,88 Corr... 0,25 Différ.. 5,63	6,19	0,9
3e image (7 passages).						
Mesure sans les glaces.						
19 mars 1880.	27,2	766,6	1,077	4,23 Miroirs. 0,25 Différ... 3,98	4,28	0,5
Mesure avec les glaces.						
11 mars 1880.	33,0	821,4	1,037	7,50 Corr... 3,19 Différ.. 4,31	4,47	1,0

Air atmosphérique (suite).

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $\frac{(1+\alpha t)760}{H}$	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.		ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
Lumière verte. — 4ᵉ image (9 passages).							
Mesures sans les glaces.							
	o	mm			′	′	′
19 mars 1880.	21,4	767,05	1,071		7,54	7,67	0,9
				Miroirs.	0,38		
				Différ..	7,16		
»	38,0	766,2	1,130		6,66	7,10	0,9
				Miroirs.	0,38		
				Différ..	6,28		
3ᵉ image (7 passages).							
Mesure sans les glaces.							
19 mars 1880.	26,2	766,9	1,086		6,38	6,51	1,0
				Miroirs.	0,38		
				Différ..	6,00		
Mesure avec les glaces.							
6 mars 1880.	33,6	821,0	1,038		11,39	6,78	0,8
				Corr...	4,85		
				Différ..	6,54		
11 mars 1880.	35,0	822,1	1,040		11,33	6,73	1,9
				Corr...	4,85		
				Différ..	6,48		
2ᵉ image (5 passages).							
Mesure avec les glaces.							
6 mars 1880.	33,6	821,0	1,038		7,20	3,97	0,6
				Corr...	3,47		
				Différ..	3,73		
Lumière bleue. — 1ʳᵉ image (3 passages).							
Mesure sans les glaces.							
19 mars 1880.	36,9	766,1	1,126		3,10	3,00	0,3
				Miroirs.	0,43		
				Différ...	2,67		

OXYGÈNE.

L'oxygène a été préparé par le chlorate de potasse mélangé d'un peu de bioxyde de manganèse. On a purifié avec grand soin le gaz du chlore, qu'il contient toujours, en le faisant passer plusieurs fois très lentement dans des flacons laveurs contenant une dissolution de potasse, puis sur de la ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse et contenue dans de grandes éprouvettes à cascade. A la suite de ces éprouvettes, d'autres toutes semblables contenaient de la ponce imbibée d'acide sulfurique et des fragments de chlorure de calcium pour dessécher le gaz.

On a préparé ainsi plusieurs centaines de litres de gaz dans des sacs qui servaient depuis longtemps, et l'on a introduit lentement l'oxygène dans le tube en le faisant passer encore dans la série des éprouvettes. L'oxygène déplaçait l'air et l'entraînait, de sorte que l'on a fini par avoir dans le tube un mélange ne contenant que quelques centièmes d'impuretés. L'oxygène a été analysé par plusieurs méthodes, principalement par l'acide chlorhydrique et le cuivre. On a ainsi obtenu pour le mélange étudié ci-après :

Le 27 février 1880, sur 134^{vol} de gaz, $3^{vol},5$ de résidu qu'on peut admettre être de l'azote, soit 0,9739 d'oxygène et 0,0261 d'azote.

Après avoir fait les déterminations relatives à ce gaz, une nouvelle analyse, faite le 3 mars, a donné, sur 121^{vol}, $3^{vol},4$ de résidu, soit 0,972 d'oxygène et 0,028 d'azote.

Observons qu'entre les deux séries d'expériences on avait fait passer dans le tube une nouvelle quantité de gaz. On peut admettre que l'on avait en moyenne 0,973 d'oxygène et 0,027 d'azote. On a obtenu les nombres suivants :

Oxygène. 0,9730 + 0,027 Az.

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $\frac{(1+\alpha t)\,760}{H}$.	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.		ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
Lumière blanche. — 3e image (7 passages).							
28 févr. 1880.	12,0°	797,5 mm	0,995		8′,55		
				Corr...	3,79	4′,73	2′,9
				Différ..	4,76		
3 mars 1880.	24,5	810,3	1,022		8,12		
				Corr...	3,79	4,42	2,9
				Différ..	4,33		
Lumière jaune. — 3e image.							
28 févr. 1880.	24,0	831,0	0,996		8,58		
				Corr...	3,79	4,77	2,3
				Différ..	4,79		
Lumière rouge. — 3e image.							
3 mars 1880.	19,2	796,9	1,022		8,69		
				Corr...	3,19	5,62	2,3
				Différ..	5,50		
»	22,8	807,5	1,023		8,14		
				Corr...	3,19	5,04	2,7
				Différ..	4,93		
»	29,7	819,0	1,029		8,39		
				Corr...	3,19	5,34	2,3
				Différ..	5,20		

Oxygène. 0,9730 + 0,027 Az (suite).

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne *t*.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $\frac{(1+\alpha t)760}{H}$.	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.		ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
			Lumière verte. — 3e image.				
	°	mm			′	′	′
28 févr. 1880.	25,3	834,0	0,995		9,65	4,77	2,5
				Corr...	4,85		
				Différ..	4,80		
3 mars 1880.	33,0	830,7	1,025		10,63	5,92	3,2
				Corr...	4,85		
				Différ..	5,78		
»	24,7	807,8	1,026		8,83	4,08	1,2
				Corr...	4,85		
				Différ..	3,98		
»	34,8	833,6	1,028		10,05	5,34	1,2
				Corr...	4,85		
				Différ..	5,20		

La moyenne de toutes les observations faites sur la troisième image, le 3 mars, en alternant les mesures relatives aux rayons rouges et aux rayons verts, a donné :

	Troisième image.	
	Rouge.	Verte.
Rotation	8′,55	9′,61
Correction........	3′,19	4′,85
Différence....	5′,34	4′,76

Ces nombres seront discutés plus loin.

Les séries relatives à l'oxygène avaient présenté dès le début de nos expériences des anomalies sur lesquelles nous insisterons tout à l'heure.

Aussi avons-nous fait d'autres séries d'observations avec ce gaz, les unes au début de nos séries d'expériences en 1879, les autres à la fin de janvier 1880, et enfin les déterminations que nous venons de rapporter.

Ces dernières correspondent à un mélange gazeux plus pur que dans les séries précédentes; nous avons jugé inutile de reproduire les nombres relatifs à ces séries : ils confirment du reste complètement ceux que nous venons de donner.

AZOTE.

L'azote a été préparé en faisant passer très lentement de l'air sur deux colonnes de tournure de cuivre, de $0^m,50$ de longueur, chauffées au rouge dans des tubes de porcelaine. On a recueilli le gaz dans un grand gazomètre et on l'a fait passer ensuite, en le desséchant, dans le tube préalablement plein d'air.

Le mélange gazeux a été analysé par le phosphore à froid et a donné pour 150^{vol} de gaz 136,5 de résidu, soit 0,91 d'azote et 0,09 d'oxygène.

On a obtenu les résultats qui suivent :

Azote. 0,91 Az + 0,09 O.

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $(1+\alpha t)\frac{760}{H}$.	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.	ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
Lumière blanche. — 4e image (9 passages).						
16 janv. 1880.	20°,0	762mm,6	1,069	11',00 Corr... 4,58 Différ.. 6,42	6',86	2',6

Les nombres obtenus pour l'air et l'oxygène doivent permettre de retrouver le nombre relatif à l'azote.

En corrigeant le nombre obtenu plus haut des $0^{vol},09$ d'oxygène qu'il contient, on obtient pour l'azote pur le nombre $6',95$.

Calculons maintenant la rotation de l'azote au moyen de celles de l'air et de l'oxygène.

Prenons, par exemple, les nombres relatifs à la troisième image blanche.

On a :

Air : 0,208 O + 0,792 Az	5',14
» 0,208 oxygène	0,95
d'où 0,792 Az	4,19
et Az (3e image)	5,29
Az (4e image)	6,80

Ce nombre concorde suffisamment avec les déterminations directes, car nous ne pouvons répondre d'une plus grande précision.

PROTOXYDE D'AZOTE.

Le protoxyde d'azote a été préparé par la décomposition du nitrate d'ammoniaque et recueilli sur l'eau saturée de ce gaz. On l'a ensuite fait passer dans le tube, qui était alors plein d'un mélange de 0,70 d'oxygène et de 0,30 d'azote.

On a analysé le gaz en l'absorbant par l'eau ; dans cette analyse il faut tenir compte de l'air dissous dans l'eau et qui se dégage lors de la dissolution du gaz, qui est plus soluble. On a ainsi trouvé pour le mélange :

Protoxyde d'azote	0,691
Azote	0,219
Oxygène..................	0,090

Le mélange non absorbé par l'eau a été analysé par le phosphore à froid.

Le gaz était, comme on le voit, très impur, et l'on doit attribuer en partie cet inconvénient à l'air dissous dans l'eau du gazomètre et qui s'est dégagé soit par le fait du vide partiel qui se produit à la partie supérieure du gazomètre, soit lorsque le protoxyde d'azote se dissout dans l'eau.

On a obtenu avec le mélange précédent les nombres qui suivent :

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $\frac{(1+\alpha t)760}{H}$.	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.	ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
Lumière blanche. — 4e image.						
30 janv. 1880.	23°,0	772mm,0	1,067	17′,10 Corr... 4,58 Différ.. 12,52	13′,36	1′,7
Lumière verte. — 4e image.						
30 janv. 1880.	26,9	774,0	1,067	21,12 Corr... 6,13 Différ.. 14,99	15,99	4,2

On peut déduire des nombres qui précèdent les rotations que donnerait le protoxyde d'azote à l'état de pureté : on a en effet pour la quatrième image (lumière blanche) :

Mélange....................		13′,36
0,219 Az...........	1′,51	2,04
0,09 O...........	0′,53	
d'où 0,691 AzO...........		11,32

On en déduit

AzO (4e image blanche)...... 16′,38

Le même calcul peut être fait pour la lumière verte ; on a en effet pour la quatrième image (lumière verte) :

Mélange..................		15′,99
0,219 Az..........	1′,88	2′,41
0,09 O..........	0′,53	
0,691 AzO		13′,58
d'où AzO (4e image verte)...		19′,61

ACIDE CARBONIQUE.

L'acide carbonique a été préparé par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le marbre blanc. On a fait passer pendant très longtemps un courant de ce gaz, préalablement desséché, dans le tube, qui contenait alors le mélange de protoxyde d'azote, d'oxygène et d'azote que nous venons d'étudier.

On a analysé ce gaz en l'absorbant par l'eau et l'on a trouvé un résidu de 3^{vol} sur 154^{vol} de gaz, soit 0,0195 d'impuretés et 0,9805 d'acide carbonique.

On peut considérer ce gaz comme pur, et les nombres obtenus ne pourraient subir qu'une correction inappréciable, car il arrive que l'acide carbonique possède à très peu près le même pouvoir rotatoire magnétique que le mélange qui constitue les 0,019 d'impuretés.

On a obtenu les résultats indiqués dans le Tableau suivant :

Acide carbonique.

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $\frac{(1+\alpha t)760}{H}$	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.	ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
Lumière blanche. — 4e image.						
6 févr. 1880.	17°,5	808mm,4	1,000	16′,90 Corr... 4,58 Différ.. 12,32	12′,32	2′,7
Lumière verte. — 4e image.						
6 févr. 1880.	20,0	815,8	1,000	21,50 Corr... 6,13 Différ.. 15,37	15,37	2,6

ACIDE SULFUREUX.

On a préparé ce gaz en faisant volatiliser de l'acide sulfureux anhydre liquéfié, que je devais à l'obligeance de M. Raoul Pictet. Le gaz ainsi obtenu est parfaitement sec.

On l'a introduit dans le tube, qui contenait alors de l'air sec.

Pour analyser le gaz on a recueilli celui-ci, à la sortie du tube, dans de petits tubes en verre que l'on a fermés à la lampe; puis on a brisé ensuite l'une des extrémités de ceux-ci sur de l'eau bouillie contenant de la potasse, et l'on a analysé le gaz par absorption. En jaugeant exactement le volume du petit tube, ainsi que les volumes des résidus gazeux non absorbés par la potasse, on a reconnu que le mélange renfermé dans le tube contenait 0,984 d'acide sulfureux et 0,016 d'air.

On a obtenu avec ce gaz les nombres suivants :

Acide sulfureux. $0,984\,SO^2 + 0,016$ Air.

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $(1+\alpha t)\frac{760}{H}$.	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.	ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
				Lumière blanche. — 4e image (9 passages).		
	o	mm		′	′	′
24 juillet 1880	25,0	819,6	1,012	32,12		
				Corr... 4,58	27,87	2,3
				Différ.. 27,54		
»	37,5	854,3	1,012	34,80		
				Corr... 4,58	30,58	2,4
				Différ.. 30,22		
				3e image.		
»	35,0	847,2	1,012	23,98		
				Corr... 3,79	20,43	2,3
				Différ.. 20,19		
				Lumière rouge. — 3e image.		
»	39,0	858,15	1,012	22,14		
				Corr... 3,19	19,17	»
				Différ.. 18,95		
				2e image.		
»	44,8	875,0	1,012	16,23		
				Corr... 2,35	14,04	1,9
				Différ.. 13,88		
				Lumière verte. — 4e image.		
»	34,8	845,9	1,012	42,41		
				Corr... 6,13	36,71	2,1
				Différ.. 36,28		
				3e image.		
»	35,0	847,2	1,012	34,07		
				Corr... 4,85	29,51	4,0
				Différ.. 29,22		
				Lumière bleue. — 1re image.		
»	41,7	864,3	1,012	17,75		
				Corr... 2,58	15,34	1,6
				Différ.. 15,17		

En tenant compte des 0,016 d'air du mélange gazeux, on peut calculer au moyen des nombres précédents les rotations que l'on aurait avec le gaz absolument pur. On trouverait ainsi :

4e image blanche...........	29′,90
4e image verte.............	37′,19

GAZ OLÉFIANT.

Une première série d'expériences exécutées sur un mélange de 0,72 de gaz oléfiant et de 0,27 d'acide carbonique nous avait montré que ce corps était doué d'un pouvoir rotatoire magnétique relativement considérable; aussi avons-nous pris les plus grandes précautions pour l'obtenir avec la plus grande pureté possible dans le tube. On a fait passer dans celui-ci plus de 300lit de gaz oléfiant. Ce gaz a été préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique enlevait l'éther formé dans la réaction, et des flacons à potasse, puis des éprouvettes à cascade contenant de la ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse, débarassaient le gaz oléfiant de l'acide sulfureux qui se produit en assez grande quantité. En séjournant dans le gazomètre, sur l'eau, le gaz achevait de se débarrasser du peu d'acide sulfureux qui pouvait encore l'accompagner, mais il se mélangeait toujours d'un peu d'air.

On a analysé le mélange en introduisant dans une petite éprouvette graduée un volume connu du gaz, puis en faisant arriver du chlore bulle à bulle; il se forme alors de la liqueur des Hollandais jusqu'à l'absorption complète du gaz oléfiant; l'excès de chlore est ensuite absorbé par la potasse.

Dans cette analyse il faut tenir compte d'une petite quantité d'air que peut introduire le chlore, ainsi que de

l'air qui se dégage du liquide en absorbant le chlore par la potasse.

En opérant avec précaution, on a trouvé, avant de commencer la première des séries rapportées ci-après, le 15 février, que le gaz contenait 0,044 d'air.

Dans l'intervalle de la première à la deuxième série, le tube étant très chaud à la fin de la première série, il s'est perdu un peu de gaz par les fermetures des glaces.

A la fin de la deuxième série, deux analyses très concordantes ont donné 0,061 d'impuretés.

On peut admettre en moyenne que l'on avait un mélange contenant 0,95 de gaz oléfiant et 0,05 d'air.

On a fait avec ce corps un grand nombre de mesures pour les diverses images et pour les diverses couleurs, parce que les rotations, relativement grandes, devaient servir de vérification à notre méthode expérimentale.

Une détermination directe faite avec la lumière jaune de la soude pour la première image a donné un nombre très voisin de celui qui se déduirait de la rotation obtenue avec la quatrième image blanche. Nous ne donnons pas ce nombre, parce que la faible intensité de la lumière ne nous a pas permis d'avoir la même précision que pour les autres mesures.

Nous résumons ci-joint les résultats de nos mesures avec le gaz oléfiant :

Gaz oléfiant. $0,95\,C^4H^4 + 0,05$ Air.

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $(1+\alpha t)\frac{760}{H}$.	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.		ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
Lumière blanche. — 4e image (9 passages).							
	°	mm			′	′	′
17 févr. 1880.	19,3	804,5	1,012		35,23	31,01	5,0
				Corr...	4,58		
				Différ..	30,65		
20 févr. 1880.	23,0	776,2	1,061		34,36	31,56	5,2
				Corr...	4,58		
				Différ..	29,78		
3e image (7 passages).							
20 févr. 1880.	32,0	797,9	1,064		27,86	25,61	2,3
				Corr...	3,79		
				Différ..	24,07		
2e image (5 passages).							
20 févr. 1880.	32,0	797,9	1,064		20,49	18,82	0,9
				Corr...	2,80		
				Différ..	17,69		
1re image (3 passages).							
20 févr. 1880.	35,6	805,7	1,065		12,24	11,10	0,9
				Corr...	1,82		
				Différ..	10,42		
Lumière jaune (verre jaune). — 4e image.							
20 févr. 1880.	29,7	783,2	1,075		35,23	32,85	5,3
				Corr...	4,58		
				Différ..	30,65		
3e image.							
20 févr. 1880.	32,0	787,6	1,078		28,30	26,42	3,3
				Corr...	3,79		
				Différ..	24,51		

Gaz oléfiant (suite).

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H.	CORRECTION $(1+\alpha t)\frac{760}{H}$.	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.		ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
Lumière jaune (verre jaune). — 2e image.							
20 févr. 1880.	34°,0	787mm,8	1,080		18',53	16',99	1',7
				Corr...	2,80		
				Différ..	15,73		
1re image.							
20 févr. 1880.	36,0	795,2	1,082		10,74	9,65	1,7
				Corr...	1,82		
				Différ..	8,92		
Lumière rouge (verre rouge n° 2). — 3e image.							
17 févr. 1880.	35,0	847,6	1,012		24,78	21,85	3,3
				Corr...	3,19		
				Différ..	21,59		
20 févr. 1880.	39,5	801,7	1,085		23,53	22,07	4,6
				Corr...	3,19		
				Différ..	20,34		
2e image.							
20 févr. 1880.	39,5	801,7	1,085		15,53	14,30	1,4
				Corr...	2,35		
				Différ..	13,18		
1re image.							
»	39,5	801,7	1,085		9,88	9,08	1,8
				Corr...	1,51		
				Différ..	8,37		
1re image (verre rouge n° 1, plus foncé).							
»	39,5	801,7	1,085		9,30	8,46	0,9
				Corr...	1,50		
				Différ..	7,80		

Gaz oléfiant (suite).

SÉRIES.	TEMPÉRATURE moyenne t.	PRESSION moyenne H	CORRECTION $\frac{(1+\alpha t)760}{H}$	NOMBRES OBSERVÉS et corrections.	ROTATIONS magnétiques corrigées.	ÉCARTS moyens.
			Lumière verte. — 4e image.			
17 févr. 1880.	24°,4	819mm,2	1,012	44′,72 Corr... 6,13 Différ.. 38,59	39′,05	7′,5
			3e image.			
»	32,2	839,5	1,012	34,12 Corr... 4,85 Différ.. 29,27	29,62	4,5
			2e image.			
20 févr. 1880.	41,4	803,7	1,089	24,61 Corr... 3,47 Différ.. 21,14	23,02	2,9
			1re image.			
20 févr. 1880.	40,5	800,8	1,090	12,99 Corr... 2,22 Différ.. 10,77	11,73	1,5
			Lumière bleue. — 2e image.			
17 févr. 1880. »	40,9 »	849,5 »	1,012 1,012	25,64 25,53 Correct. des glaces incertaine.	»	5,3 5,4
			1re image.			
20 févr. 1880.	42,3	793,4	1,100	15,14 Corr... 2,58 Différ.. 12,56	13,90	1,5

On peut, avec une grande exactitude, calculer la petite correction due à la présence de 0,05 d'air. Par exemple, pour la quatrième image, on a

	Quatrième image	
	blanche.	verte.
	′	′
Mélange	31,28	39,05
0,05 air	0,32	0,38
Différence = 0,95 gaz oléfiant...	30,96	38,67
Gaz oléfiant pur	32,59	40,70

CHAPITRE V.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS.

I. — Vérifications de la méthode d'osbervation.

Le principe de la méthode que nous avons employée dans ce travail consistait, comme on l'a vu plus haut, à amplifier le phénomène en faisant passer plusieurs fois les rayons lumineux au travers du tube plein de gaz.

Il est évident que les nombres obtenus pour chaque image réfléchie doivent être proportionnels au nombre de passages des rayons lumineux au travers de l'appareil. Ces nombres doivent donc se contrôler mutuellement, et, en les divisant par 3, 5, 7 et 9, on doit avoir des nombres représentant la rotation magnétique correspondant à un seul passage au travers du tube. Ils devraient être constants pour une même source lumineuse et un même écran coloré, mais nous avons vu plus haut que la composition de la lumière qui arrive à l'œil pour former les diverses images varie avec celles-ci; on doit donc trouver des nombres régulièrement variables avec le rang des images.

Résumé des résultats obtenus.

	ROUGE.		JAUNE.		BLANC (chaux incandescente).		VERT.		BLEU.	
	Rotations.	Rotation pour un passage.	Rotations	Rotation pour un passage.	Rotations.	Rotation pour un passage.	Rotations.	Rotation pour un passage.	Rotations.	Rotation pour un passage.
Air atmosphérique.										
4ᵉ image	6′,19	0′,68?	6′,39	0′,710	6′,49	0′,721	7′,67	0′,850	′ "	′ "
3ᵉ image	4,37	0,624	"	"	5,14	0,730	6,67	0,95	"	"
2ᵉ image	"	"	"	"	"	"	3,97	0,79	"	"
1ʳᵉ image	"	"	"	"	"	"	"	"	3,00	1,00
Oxygène.										
3ᵉ image	5,33	0,762	4,77	0,68	4,57	0,63	4,76	0,68	"	"
Azote.										
4ᵉ image	"	"	"	"	6,90	0,766	"	"	"	"
Acide carbonique.										
4ᵉ image	"	"	"	"	12,32	1,370	15,37	1,700	"	"
Protoxyde d'azote.										
4ᵉ image	"	"	"	"	16,38	1,82	19,61	2,18	"	"

Résumé des résultats obtenus (suite).

	ROUGE.		JAUNE.		BLANC (chaux incandescente).		VERT.		BLEU.	
	Rotations.	Rotation pour un passage.	Rotations.	Rotation pour un passage.	Rotations.	Rotation pour un passage.	Rotations.	Rotation pour un passage.	Rotation.	Rotation pour un passage.
Acide sulfureux.										
4e image	″	″	″	″	29′,59	3′,288	37′,19	4′,132	″	″
Mélange de 0,984 SO^2 et 0,016 air.										
4e image	″	″	″	″	29,22	3,247	36,71	4,080	″	″
3e image	19,17	2,738	″	″	20,43	2,920	29,51	4,215	″	″
2e image	14,04	2,808	″	″	″	″	″	″	″	″
1re image	″	″	″	″	″	″	″	″	15.34	5,11
Gaz oléfiant.										
4e image	″	″	″	″	32,59	3,62	40,70	4,52	″	″
Mélange de 0,95 C^4H^4 et 0,05 air.										
4e image	″	″	32,85	3,65	31,28	3,47	39,05	4,34	″	″
3e image	21,95	3,13	26,42	3,77	25,61	3,66	29,62	4,23	″	″
2e image	14,30	2,86	16,99	3,40	18,82	3,76	23,02	4,60	″	″
1re image	9,08	3,02	9,65	3,22	11,10	3,70	11,71	3,90	13,90	4,63
1re image, rouge n° 1	8,46	2,82	″	″	″	″	″	″	″	″

Rigoureusement, toutes les mesures devraient être rapportées à la distance qui sépare les miroirs, et, lorsqu'il s'agit d'un gaz autre que l'air, la colonne étudiée n'a pas exactement pour longueur la distance de ces miroirs. Mais nous avons vu que, dans l'intervalle de $0^m,06$ qui sépare des miroirs l'extrémité du tube, l'intensité magnétique est très faible, et l'effet dû à cette petite différence de longueur doit être considéré comme absolument négligeable, de sorte que les calculs de vérification doivent s'appliquer même lorsque le tube est rempli d'un gaz quelconque.

Les faibles différences entre les nombres qui pour un même gaz correspondent à un seul passage d'un faisceau de rayons d'une même couleur sont dues en partie aux variations de couleur des images plus qu'aux erreurs dans les mesures.

On retrouve à peu près les mêmes résultats qu'avec les glaces placées dans l'intérieur de la première bobine (*voir* p. 322), notamment avec la lumière blanche. Si l'on rapporte par exemple les rotations à celle qui est déduite de la quatrième image, on trouve que les rotations pour un seul passage sont exprimées par les rapports suivants pour la lumière blanche :

	4ᵉ image.	3ᵉ image.	2ᵉ image.	1ʳᵉ image.
Gaz oléfiant.	1	1,054	1,083	1,066
Glace Sᵗ-Gobain.	1	1,046	1,058	1,061

On voit donc que les divergences obtenues entre des nombres qui devraient être constants sont dues en partie à la même cause, qui est la différence de couleur des diverses images.

S'il en est ainsi, les images successives avec la lumière blanche doivent être de plus en plus jaunes et les rotations doivent diminuer de la première à la quatrième. Au contraire, pour la lumière verte, la première image doit être plus jaune que les autres, et la rotation correspon-

dante plus faible. On reconnaît en effet que l'expérience vérifie cette déduction.

L'absorption des rayons lumineux par les écrans colorés rend très difficiles les observations avec la troisième et la quatrième image. On est obligé de forcer la pression du gaz oxygène du chalumeau ; la température de la chaux augmente, mais l'éclat, tout en augmentant, devient de plus en plus variable pour de très petites différences de température.

On est averti de ces variations par le défaut de régularité que présentent les valeurs des nombres déduits des diverses images, mais on reconnaît cependant qu'en prenant la moyenne des nombres obtenus on a des résultats comparables à ceux qui se déduisent des observations faites avec le sulfure de carbone liquide pour les mêmes couleurs.

II. — Dispersion des plans de polarisation des rayons lumineux de diverses longueurs d'onde.

L'étude des phénomènes de polarisation rotatoire magnétique dans les corps comprend deux parties :

1° La mesure relative des rotations des plans de polarisation des rayons lumineux de diverses longueurs d'onde traversant une même substance ;

2° La comparaison des pouvoirs rotatoires magnétiques de divers corps pour des rayons lumineux de même longueur d'onde.

On a vu, dans le cours de ce Mémoire, que le défaut d'homogénéité de la source lumineuse nous imposait de commencer par la première étude, c'est-à-dire de déterminer les rapports des rotations des plans de polarisation des rayons de diverses couleurs.

Nous avons montré que les rayons lumineux étudiés dans chaque cas n'avaient pas une longueur d'onde unique,

mais que l'on pouvait déduire la longueur d'onde moyenne de ceux-ci de la rotation magnétique du sulfure de carbone. Comme le phénomène a été très complètement étudié pour les corps liquides, tels que le sulfure de carbone, nous pouvons nous borner à comparer entre eux les rapports des rotations magnétiques pour les mêmes couleurs avec ce corps et avec les divers gaz étudiés. Le verre de Saint-Gobain, qui a été l'objet de déterminations spéciales dans ce Mémoire, peut aussi servir à la comparaison.

En prenant la moyenne des résultats obtenus avec chacun des écrans colorés dont nous avons fait usage, on obtient les résultats indiqués dans le Tableau suivant ; l'unité à laquelle on a rapporté les rotations pour chaque substance est la rotation obtenue avec la lumière jaune D ou la rotation déduite de la quatrième image blanche :

Dispersion des plans de polarisation des rayons de diverses longueurs d'onde.

CORPS.	RAPPORTS DES ROTATIONS MAGNÉTIQUES.				
	ROUGE.	JAUNE D 4e image blanche.	BLANC.	VERT.	BLEU.
Sulfure de carbone (liquide)...	0,836	1,000	1,066	1,290	1,480
Glace de Saint-Gobain..........	0,845	1,000	1,055	1,290	1,51
Rapports $\frac{1}{\lambda^2}$....................	0,850	1,000	1,060	1,250	1,390
Oxygène....................	//	//	//	//	//
Air atmosphérique...........	0,860	1,000	//	1,250	1,39
Azote....................	//	1,000	//	//	//
Acide carbonique............	//	1,000	//	1,246	//
Protoxyde d'azote............	//	1,000	//	1,197	//
Acide sulfureux.............	0,853	1,000	//	1,256	//
Gaz oléfiant...............	0,849	1,000	1,066	1,235	1,33

On voit d'abord que les rapports des rotations pour deux mêmes couleurs sont à peu près les mêmes pour les liquides,

les solides et les gaz. Il faut en excepter l'oxygène, sur lequel nous allons revenir.

Si l'on compare les nombres du Tableau résumé (p. 354) à ceux qui ont été obtenus par les glaces du tube (p. 322), il se trouve que fortuitement les nombres relatifs aux glaces du tube sont à peu près exactement dix fois ceux que l'on trouve pour l'air, et dans les deux Tableaux on retrouve parfois les mêmes chiffres pour les mêmes couleurs. Rappelons encore la comparaison qui a été faite (p. 355) entre les nombres obtenus avec les diverses images blanches.

Ces considérations permettent de voir que la précision des mesures se poursuit très loin, puisqu'elle permet de suivre les variations de coloration des images successives avec les gaz aussi bien qu'avec une masse de verre. On peut donc déterminer approximativement la longueur d'onde moyenne du faisceau lumineux dans chaque cas et la comparer aux rotations obtenues.

Le moyen le plus simple consiste à faire un tracé graphique.

Si l'on prend pour abscisses des nombres inversement proportionnels aux carrés des longueurs d'onde caractérisant chaque image et pour ordonnées les rotations magnétiques observées, on reconnaît que les points figuratifs des déterminations relatives à une même substance se placent très près d'une droite passant par l'origine des coordonnées, ce qui prouve que les rotations sont à très peu près en raison inverse des carrés des longueurs d'onde, comme on peut le vérifier à l'inspection du Tableau qui précède.

Les nombres fournis par les diverses images avec les diverses couleurs peuvent servir chacun à la détermination d'une droite moyenne qui, dans les limites des observations, représente le phénomène avec une précision assez grande.

En résumé, on observe que pour cinq des gaz étudiés *la*

rotation magnétique des plans de polarisation des rayons lumineux de diverses longueurs d'onde est à très peu près en raison inverse du carré des longueurs d'onde de ces rayons.

La faible valeur des rotations observées ne permet pas de voir si ces gaz, comme les solides et les liquides, s'écartent un peu de cette loi simple à mesure que les rayons sont plus réfrangibles.

Le protoxyde d'azote donne une dispersion un peu moindre que les autres gaz. On peut observer qu'il suffirait de multiplier les résultats par 1,05 pour rentrer dans les nombres donnés par les autres corps, et, comme ce rapport 1,05 est précisément le rapport des rotations des rayons de la lumière blanche aux rayons jaunes, il suffirait d'admettre que l'inégalité est due à une augmentation d'éclat de la source lumineuse au moment de l'expérience avec la lumière blanche. Cette explication nous semble admissible; mais, si telle n'était pas la cause de l'écart observé, on pourrait rapprocher ce fait de celui que présente l'oxygène, et dont il va être question.

L'oxygène a présenté une anomalie remarquable.

Déjà en étudiant les pouvoirs rotatoires magnétiques de divers corps avec la lumière jaune, nous avions reconnu que la présence de l'oxygène dans une combinaison tend à diminuer le pouvoir rotatoire de celle-ci. Nous trouvons maintenant que l'oxygène gazeux a un pouvoir rotatoire magnétique positif, faible, et en outre qu'il ne disperse pas les plans de polarisation des rayons de diverses couleurs comme le font les autres gaz. Les nombres qui se rapportent à ce corps sont très petits, et la précision des observations se trouve être beaucoup moindre que pour les autres gaz. Il est à remarquer que ce défaut de précision a été caractéristique des expériences faites avec l'oxygène, bien que nous ayons toujours mis le même soin à toutes les mesures et que nous ayons étudié ce gaz à diverses

reprises, à des époques différentes, pendant nos séries d'expériences.

Les nombres trouvés directement pour les diverses couleurs, si on ne les corrige pas de la rotation des glaces, sont à peu près tous égaux entre eux, et, pour bien vérifier ce fait, nous avons eu la précaution de faire un grand nombre de séries croisées en opérant alternativement avec les rayons rouges et les rayons verts, et nous avons toujours reconnu que les rotations étaient sensiblement les mêmes.

Or, comme la rotation magnétique due aux glaces est plus grande pour les rayons verts que pour les rayons rouges, on en conclut que l'oxygène doit moins dévier le plan de polarisation des rayons verts que celui des rayons rouges, à l'inverse des autres gaz étudiés jusqu'ici.

Ce corps présente donc une exception des plus curieuses, et il serait très important d'établir ce fait d'une manière irréfutable. Les nombres que nous avons obtenus ne le permettent pas encore, et nous comptons pouvoir bientôt compléter ces premières expériences.

Cependant il est facile de voir que l'oxygène, s'il ne présentait pas une dispersion rotatoire magnétique inverse, aurait du moins une dispersion à peu près nulle ; les expériences actuelles ne permettent pas de décider si les rotations augmentent ou diminuent un peu avec la réfrangibilité.

Il n'est pas sans intérêt de rapprocher ce phénomène exceptionnel des propriétés magnétiques de l'oxygène.

Nous avons montré dans nos recherches antérieures que les corps très magnétiques doués d'un pouvoir rotatoire magnétique négatif dispersaient les plans de polarisation de la lumière suivant une loi différente de celle qui régit les rotations positives. Les rapports des rotations négatives sont sensiblement les carrés des rapports qui correspondraient aux rotations magnétiques positives pour les mêmes rayons lumineux.

Or, il est assez intéressant de voir que l'exception relative à l'oxygène coïncide avec les propriétés magnétiques spéciales de ce gaz.

Nous ne pouvons, quant à présent, signaler que cette coïncidence qui semble montrer que les deux phénomènes sont liés l'un à l'autre. En se reportant à nos recherches antérieures, on reconnaît que l'on pourrait imaginer un mélange de deux substances, l'une magnétique et l'autre diamagnétique, qui donneraient lieu au même phénomène que l'oxygène. C'est, du reste, une pure hypothèse, qu'il est intéressant de suivre surtout lorsqu'il s'agit d'un corps aussi singulier que l'oxygène, qui d'une part est doué de propriétés magnétiques exceptionnelles et d'autre part donne lieu aux phénomènes si particuliers de l'ozone.

Nous nous proposons, du reste, de rechercher la cause de l'anomalie que nous venons de signaler.

III. — Rotations magnétiques des gaz rapportées au sulfure de carbone pour les rayons jaunes de la soude.

La relation établie plus haut entre les rotations magnétiques des plans de polarisation des rayons de diverses couleurs et la longueur d'onde de la lumière correspondante nous permet de déterminer la rotation magnétique relative à la lumière jaune de la soude, qui correspond aux raies D du spectre solaire. On peut faire concourir à cette détermination tous les nombres obtenus pour les diverses couleurs, soit par un tracé graphique, soit en divisant chacun d'eux par le rapport inverse des carrés des longueurs d'onde. On trouve ainsi pour les différents gaz les résultats suivants; nous exceptons du Tableau qui suit l'oxygène, dont il a déjà été question.

Rotations pour la lumière jaune D, *déduites des observations avec les rayons de diverses couleurs.*

Air atmosphérique.

Couleur des rayons.	Nombres obtenus.	Moyenne.	Écart moyen.
Rayons rouges	0′,73	0′,720	1/70
» jaunes	0,72		
» blancs	0,70		
» verts	0,72		

Azote.

Rayons blancs	0′,729	»	»

Acide carbonique.

Rayons blancs	1′,37	1′,365	1/130
» verts	1′,36		

Protoxyde d'azote.

Rayons blancs	1′,82	1′,78	1/40
» verts	1′,74		

Acide sulfureux.

Rayons rouges	3′,302	3′,300	1/330
» jaunes D	3,288		
» verts	3,306		

Gaz oléfiant.

Rayons rouges	3′,626	3′,625	1/360
» jaunes D	3,621		
» blancs	3,636		
» verts	3,616		

Ces nombres correspondent à un seul passage des rayons lumineux à travers le tube; on voit avec quelle précision ils se contrôlent mutuellement.

En divisant ces nombres par la rotation obtenue pour le sulfure de carbone dans les mêmes conditions (p. 313) et qui a été trouvée égale à 4520′, on obtient le Tableau suivant :

Rotations magnétiques des gaz rapportées au sulfure de carbone liquide (lumière jaune D).

GAZ.	ROTATIONS pour un passage.	ROTATIONS rapportées au sulfure de carbone.
Oxygène	0,663	0,000146
Air	0,720	0,000159
Azote	0,729	0,000161
Acide carbonique	1,365	0,000302
Protoxyde d'azote	1,780	0,000393
Acide sulfureux	3,300	0,000730
Gaz oléfiant	3,625	0,000802

Dans le cours de nos expériences, il s'est présenté une vérification des nombres qui précèdent.

On a vu comment on avait été conduit à déterminer la rotation magnétique des glaces du tube dans l'intérieur de la première bobine. On peut comparer cette rotation à celle des gaz. Or, il arrive que pour l'air la comparaison est immédiate; la rotation des glaces, soit 1^c de crown, équivaut à 10 fois la rotation de 3^m d'air, soit à 3000^c d'air soumis à la même influence magnétique; le rapport des rotations est donc

$$\frac{1}{3000} = 0,00033.$$

Or, dans nos recherches antérieures, nous avons trouvé que le pouvoir rotatoire magnétique du crown pour la lumière jaune était 0,48 de celui du sulfure de carbone. En adoptant ce nombre, qui est indépendant de nos expé-

riences actuelles, on trouverait pour le pouvoir rotatoire de l'air 0,000158 (¹).

IV. — Relation entre les pouvoirs rotatoires magnétiques des gaz et leurs indices de réfraction.

Nous avons démontré (²) qu'il existait une relation remarquable entre les rotations des plans de polarisation de la lumière traversant les corps solides et liquides non magnétiques et les indices de réfraction de ces corps pour les mêmes rayons lumineux.

Il était du plus grand intérêt de vérifier si une telle relation subsiste encore à l'état gazeux, et nous avons eu occasion de dire au début de ce travail comment ces considérations nous avaient guidé pour la construction de l'appareil dont nous avons fait usage dans ces recherches. Les expériences que nous venons de décrire ont justifié nos prévisions.

Lorsque l'on compare les rotations magnétiques obtenues pour les divers gaz avec les indices de réfraction de

---

(¹) Depuis le moment où nous avons commencé ces recherches, MM. Kundt et Röntgen ont publié des nombres relatifs à plusieurs gaz. Les seuls qui soient communs à leurs recherches et aux nôtres sont l'oxygène et l'air. Les nombres donnés par ces auteurs dans un premier Mémoire (*Wiedemann Annalen*, t. VIII, p. 278) sont trop grands, parce qu'ils ont comparé directement les rotations obtenues avec la lumière blanche pour les gaz et avec la lumière jaune D pour le sulfure de carbone. Avec l'oxygène, le nombre que nous trouvons est identique à celui qu'ils ont donné pour des pressions élevées. La concordance tient sans doute à ce que l'oxygène n'a pas de dispersion rotatoire sensible et que les erreurs qu'ils commettaient sur la réfrangibilité de la lumière devenaient alors négligeables. Dans un second Mémoire les mêmes auteurs ont diminué les nombres qu'ils avaient publiés, et les résultats auxquels ils se sont arrêtés ne concordent pas davantage avec les nôtres. Le nombre qu'ils attribuent à l'air, 0,000127, est identique à celui que nous avons publié antérieurement dans un travail sur la polarisation atmosphérique (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX). Nous observions alors que ce nombre n'était approché qu'à $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$ de sa valeur : il résulte du présent Mémoire qu'il était trop petit de 0,00003.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, 1877.

ceux-ci pour la lumière jaune de la soude, on observe que les rotations augmentent régulièrement avec les indices de réfraction. Dans le Tableau qui suit nous avons inscrit en regard des rotations magnétiques des gaz leurs indices de réfraction :

Rotations magnétiques des gaz rapportées au sulfure de carbone liquide.

GAZ.	POUVOIRS rotatoires magnétiques R.	RAPPORTS des rotations magnétiques.	INDICES de réfraction n.	RAPPORTS $(n-1)^2$.	RAPPORTS $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$.
	1	2	3	4	5
Oxygène..........	0,000146	0,918	1,0002706 (Mascart).	0,850	0,269
Air..............	0,000159	1,000	1,0002936 (Mascart).	1,000	0,277
Azote	0,000161	1,012	1,0002977 (Mascart).	1,027	0,274
Acide carbonique..	0,000302	1,900	1,0004544 (Mascart).	2,393	0,332
Protoxyde d'azote.	0,000393	2,471	1,0005159 (Mascart).	3,086	0,381
Acide sulfureux...	0,000730	4,591	1,0006650 (Dulong).	5,130	0,548
Gaz oléfiant.......	0,000802	5,044	1,0006780 (Dulong).	5,327	0,590

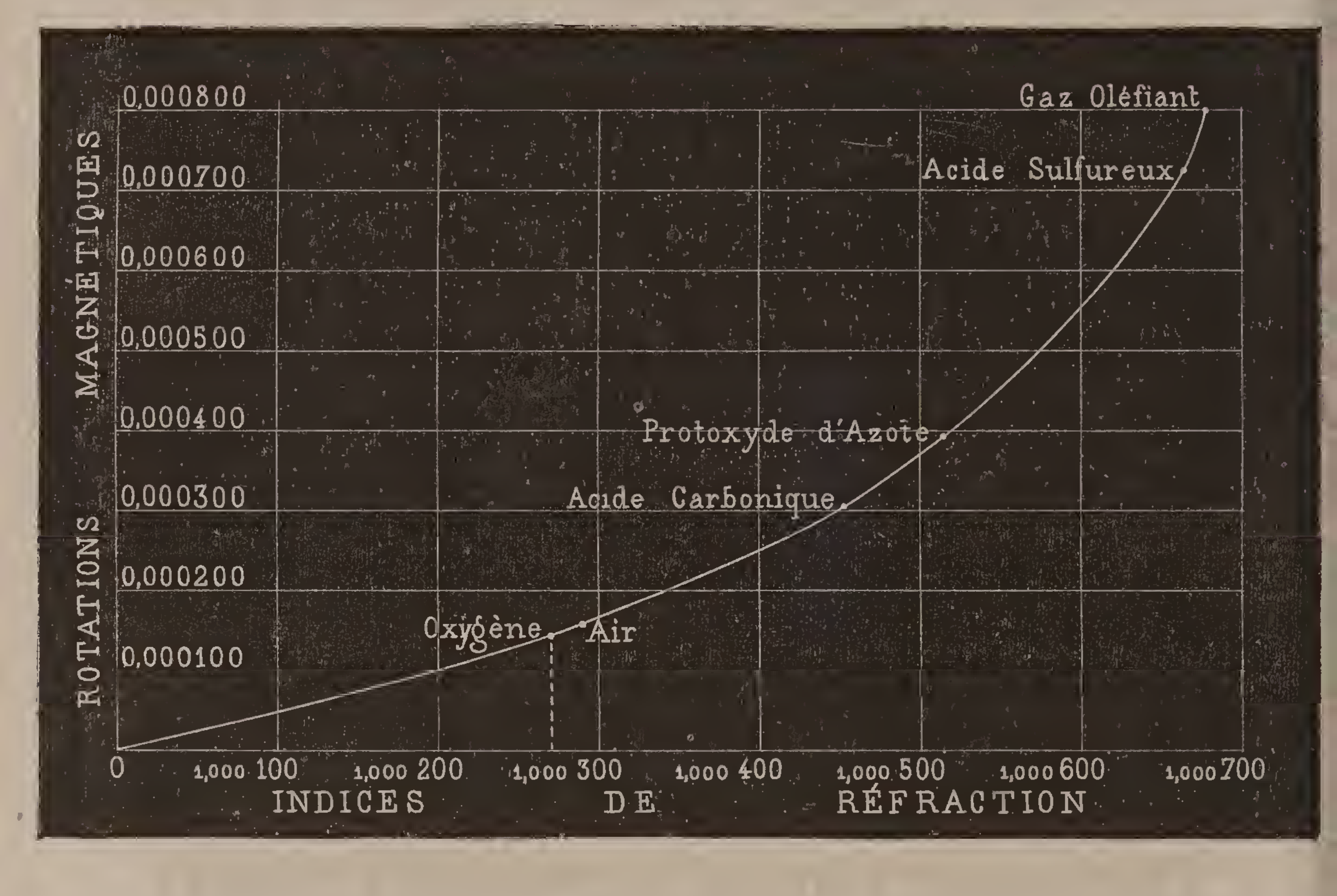
Pour comparer entre eux les nombres des colonnes 1 et 3, on peut faire un tracé graphique en prenant comme abscisses les indices et comme ordonnées les rotations; on obtient alors une courbe d'une régularité très grande, dont la forme rappelle celle que nous avons obtenue dans des conditions analogues avec les corps solides et liquides (*fig.* 5).

En cherchant une fonction simple de l'indice qui varie proportionnellement aux rotations observées, on voit facilement que les rapports de la fonction $(n-1)^2$, n étant l'indice de réfraction, suivent à peu près les rapports des rota-

tions magnétiques. Ces rapports sont inscrits dans les colonnes 2 et 4 du Tableau qui précède.

Cependant il ne semble pas que cette formule soit l'expression complète de la relation entre les pouvoirs rotatoires magnétiques des corps et leurs indices de réfraction; nous avions déjà observé qu'elle ne satisfait pas aux diverses particularités du phénomène dans les solides et

Fig. 5.



les liquides, et il est facile de voir qu'elle ne rend pas compte du rapport des pouvoirs rotatoires magnétiques des corps à l'état liquide et à l'état gazeux.

Dans nos recherches antérieures nous avions été conduit à adopter l'expression $n^2(n^2 - 1)$ comme représentant approximativement les rapports des pouvoirs rotatoires magnétiques des divers corps solides et liquides que nous avions étudiés.

Nous avions reconnu que le rapport de la rotation magnétique R à la fonction $n^2(n^2 - 1)$ variait très peu si on

le comparait aux grandes variations des rotations magnétiques d'un corps à un autre.

L'unité adoptée était la rotation magnétique du sulfure de carbone liquide, et les valeurs du rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$, généralement voisines de 0,25, ont varié entre 0,10 et 0,50 [1].

Nous avons cherché si les gaz présentaient les mêmes caractères, et nous avons calculé pour ceux-ci la valeur du rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$. Ces valeurs sont indiquées dans la colonne 5 du Tableau qui précède. Les nombres obtenus sont les mêmes que pour divers corps solides et liquides.

Ainsi, alors que les rotations magnétiques sont 10000 fois plus petites que dans les corps liquides, les variations de la fonction $n^2(n^2-1)$ sont toujours du même ordre de grandeur relative que celles des rotations magnétiques.

On doit observer cependant que les nombres de la 5e colonne du Tableau précédent croissent régulièrement avec les indices de réfraction, ce qui tendrait à prouver que la formule $n^2(n^2-1)$ n'est qu'une expression approchée du phénomène, qui satisfait suffisamment aux propriétés des corps solides et liquides non magnétiques, mais qui peut s'écarter de l'expérience lorsque les valeurs de l'indice de réfraction deviennent très petites comme dans les gaz.

Les variations des rapports $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ avec les gaz ne dépassent pas cependant les limites de celles que présentent les corps solides et liquides, et il faudrait étendre cette étude à un bien plus grand nombre de gaz pour décider si ces variations ne sont pas simplement caractéristiques de la constitution physique et chimique des gaz, comme nous l'avions reconnu pour les autres substances.

On peut faire à ce sujet quelques remarques intéres-

---

(1) *Voir* les recherches citées plus haut.

santes. Les nombres que nous avons donnés plus haut permettent de comparer les pouvoirs rotatoires magnétiques de l'acide sulfureux gazeux avec celui qu'il possède à l'état liquide. M. de la Rive a trouvé pour l'acide sulfureux liquide un pouvoir rotatoire magnétique variable avec la température et qui, vers 12°, est 0,382 environ. Mais l'indice de réfraction de ce corps n'a pas été mesuré avec précision. Faraday dit seulement que l'indice est le même que celui de l'eau : dans cette hypothèse, on trouverait que le rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ est 0,277, c'est-à-dire exactement la moitié du nombre trouvé avec le corps gazeux : ce rapport est-il fortuit ou bien est-il l'expression d'un fait plus général ([1])?

On trouve un résultat analogue en comparant au nombre obtenu avec l'oxygène les nombres donnés par certains liquides très oxygénés, tels que les acides azotique, sulfurique, etc. Le rapport $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ est environ 0,11 pour ces corps, alors qu'il est 0,27 avec l'oxygène gazeux. Enfin l'on peut rapprocher de ces faits une observation relative à divers sels (chlorure de sodium et chlorure de potassium) doués d'un pouvoir rotatoire positif. Leur pouvoir rotatoire magnétique est plus petit à l'état cristallin qu'à l'état de dissolutlon.

Ces diverses remarques tendraient donc à montrer que le pouvoir rotatoire positif d'un corps est d'autant plus grand par rapport à son indice de réfraction que les particules des corps sont plus éloignées les unes des autres, et qu'il augmente en passant de l'état liquide à l'état gazeux.

([1]) Dans une Note toute récente (*Journal de Physique*, août 1880), M. E. Bichat a étudié l'acide sulfureux liquide et gazeux. Il a trouvé pour la rotation magnétique du liquide un nombre très voisin de celui de M. de la Rive; pour l'indice de réfraction du même corps, il donne le nombre 1,34; mais le pouvoir rotatoire magnétique qu'il attribue au gaz diffère beaucoup de celui que nous avons déduit de nos expériences.

Cette question demande une étude toute spéciale qui ne pouvait faire partie du présent travail et que nous comptons reprendre prochainement.

Si l'on n'est pas autorisé d'une manière absolue à admettre que la fonction $n^2(n^2-1)$ pour les rotations magnétiques des gaz joue le même rôle que pour les autres substances, il reste néanmoins établi ce fait remarquable que *les pouvoirs rotatoires magnétiques des corps sont intimement liés à leur indice de réfraction* n, *et que les variations de la fonction* $n^2(n^2-1)$ *sont du même ordre de grandeur que celles des rotations magnétiques des corps à l'état solide, liquide et gazeux.*

En terminant ce Mémoire, nous croyons devoir insister sur l'interprétation théorique de la formule $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$, qui, d'après nos recherches, semble intervenir dans l'expression du pouvoir rotatoire magnétique des corps. On peut l'écrire $\frac{n^2-1}{\left(\frac{\lambda}{n}\right)^2}$; sous cette forme, le dénominateur représente la longueur d'onde du mouvement vibratoire lumineux à l'intérieur du corps étudié. La rotation du plan de polarisation de la lumière serait donc en raison inverse du carré de cette longueur d'onde et serait proportionnelle à l'expression n^2-1, qui, d'après les vues théoriques de Fresnel et les expériences de M. Fizeau, mesure l'influence partielle du mouvement d'entraînement d'un corps sur les ondes lumineuses.

Il est très intéressant de voir que l'expérience conduit à cette même expression pour mesurer l'action du magnétisme sur la propagation des vibrations lumineuses au travers des corps, établissant ainsi un rapprochement nouveau entre un effet mécanique et les effets de l'influence électromagnétique. Peut-être cette influence sur le mouvement vibratoire si bien étudié des ondes lumi-

neuses est-elle de nature à nous renseigner sur le mode de mouvement qui se manifeste à nous sous forme d'électricité et de magnétisme.

CONCLUSION.

En résumé, les résultats établis dans ce Mémoire sont les suivants :

1° Les corps à l'état gazeux jouissent, comme les substances solides et liquides, de la propriété de dévier le plan de polarisation des rayons lumineux qui les traversent, lorsqu'ils sont soumis à l'influence du magnétisme.

2° Les rotations magnétiques des plans de polarisation des rayons de diverses longueurs d'onde traversant un même gaz (l'oxygène excepté) sont généralement à très peu près en raison inverse des carrés des longueurs d'onde des rayons lumineux considérés.

3° Les pouvoirs rotatoires magnétiques des gaz peuvent être comparés à celui du sulfure de carbone liquide, et par suite à ceux des autres corps solides et liquides.

Nous avons reconnu pour les corps gazeux, comme nous l'avions observé antérieurement pour les autres substances, une relation remarquable entre les indices de réfraction et le pouvoir rotatoire magnétique pour des rayons de même longueur d'onde.

4° Enfin l'oxygène nous a présenté une anomalie qui semble liée aux propriétés magnétiques exceptionnelles de ce gaz.

SUR QUELQUES COMPOSÉS DES CORPS HALOGÈNES;

Par M. BERTHELOT.

---

1. J'ai entrepris de mesurer la chaleur de formation des composés que les corps halogènes forment soit entre eux,

soit avec leurs sels alcalins : cette étude ayant pour objet d'éclaircir les déplacements réciproques de ces éléments.

2. *Protochlorure d'iode.* — Les expériences ont été faites par analyse et par synthèse.

1° *Par analyse,* on a pris le chlorure d'iode tout formé, préparé et rectifié suivant les indications de M. Schützenberger ; on l'a analysé, ce qui a fourni

$$Cl = 21,2, \quad I = 78,8.$$

La théorie indique

$$Cl = 21,8, \quad I = 78,2.$$

Le corps était sous la forme de belles aiguilles brunes.

On a pris 4^{gr} de ce chlorure d'iode, exactement pesés, et on les a dissous, au sein du calorimètre, dans une solution étendue d'acide sulfureux. Dans d'autres essais, on a dissous d'abord le chlorure d'iode dans une solution d'iodure de potassium, puis on l'a réduit par l'acide sulfureux, de façon à changer toujours le chlorure d'iode en acides chlorhydrique et iodhydrique :

$$\begin{aligned}&ICl + 2SO^2 \text{ étendu} + 4HO\\ &\quad = HCl \text{ étendu} + HI \text{ étendu} + 2(SO^3, HO) \text{ étendu}.\end{aligned}$$

Le premier procédé a fourni pour $ICl = 162^{gr},5$: $+42^{Cal},1$;

Le deuxième : $+40^{Cal},6$.

La moyenne $+41,35$ répond à l'équation ci-dessus. J'en déduis, d'après mes expériences antérieures ([1]),

$$I \text{ solide} + Cl \text{ gaz} = ICl \text{ solide, dégage : } +6^{Cal},6.$$

J'ai observé, dans les expériences faites par le premier procédé, que l'action initiale du chlorure d'iode sur l'iodure

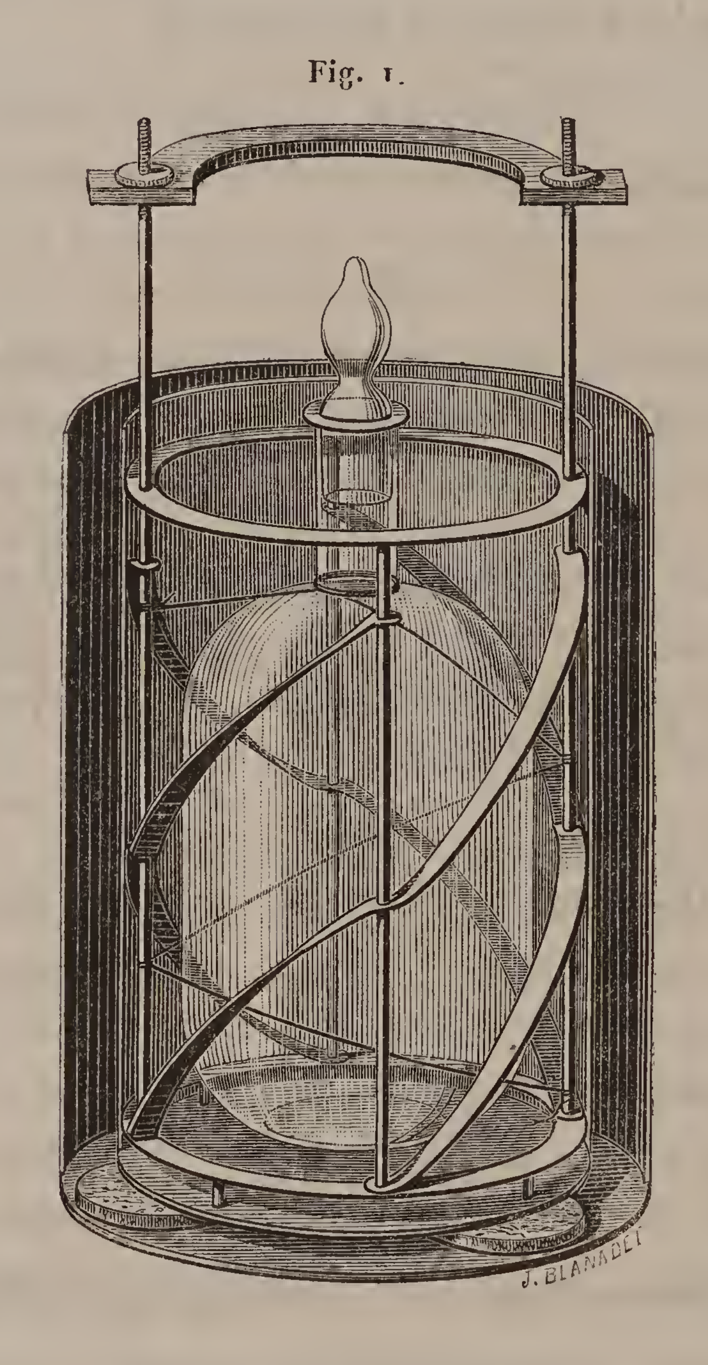
---

([1]) Ce Recueil, 5e série, t. XIII, acide iodhydrique, p. 17; acide bromhydrique, p. 16; *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 247 et 394, acide chlorhydrique.

de potassium dissous dégage notablement moins de chaleur qu'il ne conviendrait à une substitution immédiate de l'iode de ce sel par le chlore du chlorure d'iode : il est probable qu'il se forme d'abord quelque composé intermédiaire.

2° *Par synthèse,* j'ai formé le chlorure d'iode par ses

Fig. 1.



éléments libres, au sein du calorimètre. A cet effet, je prends un ballon de verre mince, rempli de 430^{cc} de chlore sec et pur, à une température et sous une pression définies, puis fixé sous l'eau du calorimètre en l'assujettissant par des fils de platine à mon agitateur hélicoïdal ;

le tout est figuré ici et conforme à la marche que j'ai suivie précédemment pour la synthèse du gaz hypoazotique ([1]).

Cela fait, j'introduis dans le ballon un poids d'iode exactement équivalent à celui du chlore; puis je mesure la chaleur dégagée.

J'ai ainsi trouvé

I solide + Cl gazeux = ICl solide, dégage....... +6,8

nombre suffisamment concordant avec + 6,6, obtenu par analyse. Je prendrai la moyenne + 6,7.

On tire de là, les *deux éléments* supposés *gazeux* vers 0°, ce qui peut être réalisé sous une pression convenable,

I gaz + Cl gaz = ICl solide, dégage........... +12,1

Les données manquent pour rapporter la réaction aux deux *éléments solides*. Mais, si l'on admettait que la transformation du chlore gazeux en chlore solide dégage la même quantité de chaleur que celle du brome, sous des poids équivalents : soit + 4,1; on serait conduit à une valeur voisine de + 2,6.

3. J'ai cru utile de mesurer la *chaleur de fusion* du chlorure d'iode. A cette fin, je l'ai fondu, maintenu en surfusion, à la température ordinaire, et dissous sous cet état dans une solution étendue d'acide sulfureux; ce qui a dégagé + 43,84 et + 3,5 : moyenne + 43,6.

En admettant + 41,3 pour la même réaction sur le chlorure d'iode solide, à la même température (+ 16°,5), la chaleur de fusion rapportée à ICl (soit $162^{gr},5$) serait : $+ 2^{Cal},3$; nombre qui ne peut être regardé que comme approximatif.

La formation du chlorure d'iode liquide, avec le chlore gazeux et l'iode gazeux, dégagerait + 9,8; avec l'iode liquide : + 11,3.

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 251.

4. *Trichlorure d'iode.* — *Par synthèse :*

$$\text{I solide} + \text{Cl}^3 \text{gazeux} = \text{I Cl}^3 \text{ solide, a fourni} \ldots\ldots \quad +15,5$$

Par analyse (même procédé que ci-dessus, en opérant sur 2^{gr}) : $+17,1$.

La moyenne est : $+16,3$; l'iode gazeux, on aurait : $+21,7$.

On tire encore des chiffres précédents :

$$\text{ICl solide} + \text{Cl}^2 \text{gazeux} = \text{ICl}^3 \text{ solide, dégage} \ldots\ldots \quad +9,5$$

Mais tous ces résultats, relatifs au trichlorure d'iode, ne présentent pas une grande certitude : d'une part, à cause de sa formation lente, et, d'autre part, à cause de la dissociation de ce composé.

Observons cependant que la chaleur dégagée par le premier équivalent de chlore uni à l'iode solide est une fois et demie aussi grande que celle qui répond à chacun des deux équivalents suivants ; relation conforme à celle que l'on observe fréquemment dans l'étude des combinaisons formées en proportions multiples.

5. *Bromure d'iode.* — La formation du bromure d'iode s'effectue sans peine en incorporant l'iode ($12^{gr},7$) dans le brome pur, les deux corps ayant été pesés à l'avance sous des poids équivalents. La pesée du brome se fait dans des ampoules de verre ; celle de l'iode dans un petit tube. On fait couler le brome dans un tube de verre mince, puis on y ajoute peu à peu l'iode en le mélangeant avec une légère baguette de verre. La masse, d'abord fluide, ne tarde pas à se solidifier, en prenant l'aspect cristallin. On réussit moins bien à obtenir une masse homogène, lorsqu'on verse le brome sur l'iode.

J'ai opéré cette synthèse dans un tube de verre mince plongé au fond d'un calorimètre, et j'ai trouvé, vers 17°,

$$\text{I solide} + \text{Br liquide} = \text{IBr solide, dégage} \ldots\ldots \quad +2,47$$

d'où l'on tire encore, la combinaison étant rapportée à l'*état solide,* des composants et du composé

I solide + Br solide = I Br solide, dégage ...... + 2,34

La combinaison rapportée à l'*état gazeux des éléments* et à la température de 0° :

I gazeux + Br gazeux = I Br solide, dégage..... + 11,9

Ce nombre est extrêmement voisin de + 12,1, obtenu pour la formation du chlorure d'iode solide, au moyen des éléments gazeux ; c'est-à-dire dans des conditions comparables.

6. *Chlorure de brome.* — Le brome introduit dans le chlore gazeux s'y combine ; mais le composé reste liquide et offre tous les signes d'une dissociation. Aussi la mesure de la chaleur dégagée s'applique-t-elle en réalité à un mélange du composé proprement dit avec une certaine dose de brome et même de chlore dissous dans le composé lui-même. Je donne le chiffre obtenu à titre de renseignement ; j'ai opéré, bien entendu, à équivalents égaux :

Cl gazeux + Br liquide = Br Cl liquide (?) ..... + 0,60

Avec le brome gazeux, on aurait obtenu : + 4,6.

Si l'on remarque la presque identité des chaleurs de formation des chlorure et bromure d'iode, et si l'on compare la chaleur de formation du chlorure d'iode liquide au moyen des éléments gazeux, soit + 9,8, à celle du chlorure de brome + 4,6, on est conduit à penser que le chlorure de brome était dissocié à moitié environ, dans les conditions des mesures précédentes : cela sous toutes réserves.

Venons maintenant aux combinaisons des éléments halogènes avec leurs sels alcalins.

7. *Iodure de potassium ioduré,* KI^3. — On sait que ce composé a été obtenu sous forme cristallisée par M. St. Johnson, en 1877. Je l'ai préparé en dissolvant $2^{éq}$

d'iode dans une solution aqueuse très concentrée d'iodure de potassium et en évaporant à froid sous une cloche, au moyen de l'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi à la longue de gros cristaux noir violet, lamelleux, dont l'aspect rappelle celui de l'iode. Ils sont extrêmement altérables au contact de l'air et déliquescents. On les prive d'eau mère, en les plaçant sur une plaque poreuse sous une cloche.

J'en ai vérifié la composition par l'analyse. A cet effet, un poids donné de ce corps a été pesé dans une nacelle enfermée dans un tube, afin d'éviter l'action de l'air, puis chauffé fortement dans un courant d'azote, de façon à chasser 2 équivalents d'iode. Le résidu a été dissous dans l'eau et précipité par l'azotate d'argent, ce qui a fourni le troisième équivalent d'iode demeuré fixé au potassium. ainsi obtenu :

I^2 volatil..................	61,0
I fixe....................	29,3
K.	9,7

La formule KI^3 exige :

I^2 volatil..................	60,5
I fixe....................	30,2
K.......................	9,3

Pour déterminer la chaleur de formation de ce composé, j'ai dissous les cristaux qui le constituent, d'une part, dans une solution très concentrée d'iodure de potassium, employée comme liquide calorimétrique (j'opérais sur $8^{gr},59$ et $6^{gr},28$); d'autre part, j'ai dissous dans le même liquide de l'iodure de potassium et de l'iode successivement, de façon à obtenir une liqueur identique avec la précédente. L'état final étant le même, la différence entre les quantités de chaleur observées est préci-

sément égale à la chaleur de formation du triiodure. J'ai trouvé ainsi, à 15° :

Dissolution de KI dans trente fois son poids environ d'une solution formée dans les rapports $KI + 19HO$	$-2,56$
Dissolution de I^2 consécutive (en présence de 13 KI environ)	$-0,78$
Somme	$-3,34$
Dissolution de KI^3 dans les mêmes conditions	$-3,38$

Il résulte de ces chiffres que la formation du triiodure rapportée à l'état solide du composant et du composé

$$KI \text{ solide} + I^2 \text{ solide} = KI^3 \text{ solide}$$

répond à un phénomène thermique sensiblement nul.

Mais, si l'on rapporte la réaction à l'iode gazeux, afin de la rendre comparable à la formation des perchlorures, peroxydes, etc., on trouve

$$KI \text{ solide} + I^2 \text{ gaz} = KI^3 \text{ solide, dégage, vers } 0° \ldots \quad +10,8.$$

8. La solution d'iodure de potassium employée contenait par kilogramme $492^{gr},5$ de sel, par litre 757^{gr}. Sa densité était 1,537 ; sa chaleur spécifique 0,515 ; c'est-à-dire que 1^{cc} valait en eau : 0,786.

On remarquera que la chaleur de dissolution de l'iodure de potassium dans une telle liqueur (soit $-2,56$) est la moitié sensiblement de la chaleur de dissolution du même sel dans l'eau pure ($-5,3$).

9. *Iode et iodure de potassium.* — On voit aussi que la dissolution de l'iode I^2 dans l'iodure de potassium concentré absorbe de la chaleur : $-0,78$; quantité qui représente seulement le quart de la chaleur de fusion de l'iode.

La dissolution de l'iode liquide dans la même liqueur, calculée vers 0°, dégagerait au contraire : $+1,5$ environ.

C'est donc à tort que la chaleur de dissolution de l'iode avait été réputée nulle.

Elle diminue, quand on opère avec un iodure plus dilué. Cependant, même avec une liqueur qui contient $\frac{1}{2}$ KI dans 1^{lit}, c'est-à-dire voisine de $KI + 110H^2O^2$, la dissolution de I^2 (en présence de 12 KI) absorbe — 0,26.

A partir de l'iode gazeux, on aurait + 10,5 dans une solution étendue d'iodure de potassium; + 10,0 dans une solution très concentrée.

10. *Bromure de potassium bromuré*, KBr^3 (?). — Le brome forme avec le bromure de potassium un composé analogue au triiodure. On sait depuis longtemps que le brome se dissout abondamment dans les solutions de bromure de potassium, surtout concentrées.

Cette dissolution, opérée avec une solution $KBr + 28HO$, a dégagé, à 15° (Br^2 en présence de 5 KBr environ) : $+ 3^{Cal},53$.

Si le brome avait été solide, on aurait obtenu : + 3,3.

A partir du brome gazeux, on aurait eu : + 11,5; valeur voisine de celle que fournit l'iode gazeux (+ 10,0) en se dissolvant dans l'iodure de potassium.

J'ai cherché à aller plus loin et à opérer sur le bromure bromuré, isolé de l'eau. On obtient en effet un tel composé en abandonnant pendant quelques jours, dans un vase fermé, du bromure de potassium sec et très finement pulvérisé avec du brome liquide, employé dans la proportion de $2^{éq}$ de bromure pour $1^{éq}$ de brome, c'est-à-dire avec un excès du sel solide. Le brome disparaît peu à peu, et il se forme un composé orangé et cristallin. Cependant ce composé offre toujours les caractères d'un corps dissocié.

Pour en évaluer la chaleur de formation, je l'ai dissous dans une solution concentrée de bromure de potassium, sous un poids déterminé, lequel renfermait des proportions connues de sel et de brome excédant, et j'ai mesuré la chaleur dégagée. On peut comparer cette quantité à la chaleur

dégagée par la dissolution successive de poids égaux de bromure de potassium et de brome libre, dans une liqueur identique à la précédente. On en déduit ainsi la chaleur dégagée par l'union du brome liquide avec un excès de bromure de potassium solide, déduction qui s'opère suivant un calcul pareil à celui du triiodure de potassium.

J'ai trouvé de cette manière

Br^2 liquide + nKBr solide, dégage.......... +2,94

Je rapporterai, pour simplifier, et conformément aux analogies, ce chiffre à un tribromure. On aura donc

KBr solide + Br^2 liquide, dégage. +2,94; Br^2 solide : +2,7

On aurait encore

KBr solide + Br^2 gazeux, vers 0°............ +10,9

Il est digne de remarque que ce dernier nombre est presque identique avec la chaleur de formation du triiodure de potassium au moyen de l'iode gazeux, soit +10,8 : rapprochement comparable à celui qui a été fait plus haut entre les chlorure et bromure d'iode. J'ajouterai encore que la chaleur dégagée par Cl^2 fixé sur ICl, soit +9,5, est voisine de la chaleur dégagée par Br^2 gazeux fixé sur KBr, comme aussi de la chaleur dégagée par I^2 gazeux fixé sur KI.

11. La solution de bromure de potassium employée dans ces mesures contenait par kilogramme : 323gr de sel anhydre ; par litre 416gr. Sa densité était 1,288 ; sa chaleur spécifique 0,668, c'est-à-dire que 1cc valait en eau 0,87.

La chaleur de dissolution du bromure de potassium dans trente fois son poids d'une telle liqueur, à 15°, a été trouvée −3,45 ; soit les deux tiers environ du nombre obtenu dans l'eau pure.

12. Observons ici l'analogie des polyiodures et polybromures avec les polysulfures et peroxydes alcalins. Ainsi

l'aptitude à accumuler plusieurs équivalents d'un même élément dans une même série de combinaisons, formées en proportions multiples, n'a rien qui caractérise l'oxygène ou le soufre, de préférence aux éléments halogènes; le plus souvent même, il y a parallélisme complet entre la série des dérivés oxygénés ou sulfurés d'un même métal et la série des dérivés chlorurés, bromurés ou iodurés de ce métal, tous les dérivés étant rapportés au poids équivalent du métal. Ce sont là des rapprochements certains, que la notation équivalente manifeste, tandis que la notation atomique tend à les masquer, en obscurcissant la signification naturelle de la loi des proportions multiples.

SUR LES DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES;

PAR M. BERTHELOT.

1. Abordons maintenant la question des déplacements réciproques entre les élements halogènes. On sait comment le chlore déplace l'iode et le brome; comment le brome déplace l'iode dans les combinaisons métalliques : tous ces déplacements sont conformes à la théorie thermique. En effet, les corps halogènes étant supposés gazeux, et les composés purs et solides :

		Cal
$K + Cl = KCl$, dégage	......	$+ 105,0$
$K + Br = KBr$, dégage	......	$+ 100,4$
$K + I = KI$, dégage	......	$+ 85,4$

2. Les déplacements inverses ne sauraient être exécutables dans les mêmes conditions. Cependant ils pourraient le devenir dans des conditions spéciales : soit à cause de la dissociation des composés primitifs; soit même dans les

conditions où ces composés sont stables, par suite de la formation des composés secondaires, tels que le chlorure et le bromure d'iode, et les composés formés en proportions multiples, par exemple, le triiodure ou le tribromure de potassium; ou bien encore les deux chlorures de fer, les deux chlorures de mercure, de cuivre, etc. Ajoutons, d'ailleurs, que, dans les cas où les composés formés par les corps halogènes sont dissociés, on conçoit la possibilité de transformations complètes, suivant deux sens opposés, toutes les fois que les produits sont éliminables.

De telles transformations sont possibles, en effet, en raison de la dissociation des composés secondaires et d'après un mécanisme thermique très digne d'intérêt, que j'ai mis en évidence par l'étude des déplacements inverses de l'oxygène et du chlore unis à certains métaux, tels que l'arsenic, comme aussi par l'étude des déplacements inverses de l'oxygène et de l'iode unis au potassium ([1]). Il faut et il suffit pour cela que la formation des composés secondaires dégage une quantité de chaleur supérieure à la chaleur absorbée par la substitution directe dans les composés du premier ordre.

Observons, en outre, que de tels composés ne sauraient intervenir que s'ils existent par eux-mêmes à la température des réactions, et dans la proportion où ils existent; c'est-à-dire jusqu'à la limite définie par leur coefficient propre de dissociation.

Examinons s'il en est ainsi dans le cas des métaux alcalins unis aux éléments halogènes, en opérant à une température où les composés du premier ordre sont stables.

3. La substitution de l'iode au brome aurait lieu d'après l'équation

$$I^4 + KBr = KI^3 + IBr,$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 211, 190.

laquelle dégage, depuis l'iode gazeux :

$$-15+22,7=+7,7.$$

La substitution du brome au chlore :

$$Br^4+HCl=KBr^3+BrCl$$

dégage, depuis le brome gazeux :

$$-4,6+15,5+\alpha=+10,9+\alpha \quad (^1).$$

Les deux réactions sembleraient donc possibles, sous cette double condition : que les tribromure alcalin, triodure alcalin, chlorure d'iode, bromure d'iode existassent réellement à la température des réactions, c'est-à-dire vers 400° à 500°, et que l'on fît entrer en ligne la chaleur dégagée par le changement d'état des éléments gazeux.

Un tel mode d'évaluation soulève pourtant quelques scrupules ; car il serait inadmissible dans les cas de simple substitution, où les éléments substitués doivent être pris sous le même état physique. Mais certains faits, tels que la formation du butyrate de soude hydraté, à froid, et celle du gaz sélénhydrique, à haute température ([2]), semblent indiquer qu'une telle intervention de l'énergie due aux changements d'état est possible dans les réactions par addition.

Toutefois c'est là un point obscur, et les faits qui vont être cités tout à l'heure dispensent de recourir à une telle interprétation.

4. En général, je le répète, et en raison des observations précédentes, les substitutions inverses, telles que celle de l'iode au brome ou celle du brome au chlore, ne doivent pas être réputées impossibles *a priori*, c'est-à-dire contraires aux principes de la Thermochimie. Elles paraissent

---

([1]) α exprime ici la chaleur correspondant à la portion de BrCl dissociée dans notre évaluation (*voir* ce Volume, p. 375).

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 436 à 440.

avoir lieu réellement pour certains métaux, tels que le mercure, dans des conditions analogues à celles où l'on observe les substitutions inverses du chlore et de l'oxygène vis-à-vis de l'arsenic (oxychlorures et composés en proportions multiples, mais dissociés) [1].

5. D'après M. Potilitzin, le déplacement inverse et limité du chlore par le brome, vers le rouge sombre, serait même un fait général. Mais je pense que les faits observés par ce savant résultent de quelque réaction étrangère, dans laquelle interviennent d'autres éléments et des composés d'un autre ordre. Entrons dans les détails.

En fait, il est facile de vérifier que le bromure de potassium, chauffé dans un tube avec de l'iode, presque jusqu'au ramollissement du verre, retient après refroidissement quelque dose d'iode, en partie fixé par simple addition sur le sel, en partie substitué au brome.

De même le chlorure de potassium, chauffé avec le brome, en retient quelque trace, quoique d'une façon plus équivoque.

Mais ces substitutions ne paraissent pas dues à la réaction pure et simple du brome sur le chlorure de potassium ou de l'iode sur le bromure; car elles n'ont plus lieu, dès que l'on écarte certaines réactions secondaires attribuables à l'oxygène de l'air (formation d'iodate), à l'humidité et aux matériaux alcalins (formation directe d'iodure ou de bromure) ou acides du verre.

6. Voici en effet des expériences numériques qui démontrent l'absence complète de substitution dans des conditions plus nettes, c'est-à-dire au sein d'une atmosphère d'azote pur et sec, et avec des sels secs, contenus dans une nacelle de porcelaine et chauffés jusque vers 400° à 500°.

---

[1] Les sels doubles et les composés chlorobromés, ou analogues, peuvent aussi entrer en compte; surtout dans les substitutions des composés hydrocarbonés.

I. $KCl = 0^{gr},911$, chauffé pendant un quart d'heure dans un courant lent de vapeur de brome, pesait après : 0,911.

II. $KCl = 0,685$ a été placé avec du brome sec dans un tube de verre scellé et rempli d'azote, puis chauffé pendant trois heures; on a ouvert le tube et chassé l'excès de brome, en chauffant doucement le sel dans un courant d'azote sec, puis on a changé le sel en chlorure d'argent : le poids de ce composé équivalait à 0,682 de chlorure de potassium. S'il y avait eu substitution, le poids du chlorobromure d'argent aurait fourni un excès.

Comme contre-épreuve, 1,215 de ce dernier chlorure d'argent ont été chauffés vers le rouge sombre, dans un courant de chlore sec : on a retrouvé 1,213.

Ainsi le brome ne remplace pas le chlore du chlorure de potassium dans ces conditions.

L'iode ne remplace pas davantage le brome dans le bromure de potassium.

III. $KBr = 1,272$, chauffé pendant un quart d'heure dans un courant lent de vapeur d'iode pur, pesait après : 1,272. La matière changée en bromure d'argent a fourni un poids équivalent à 1,271.

IV. $KBr = 1,212$ a été placé avec de l'iode dans un tube scellé et rempli d'azote, puis chauffé pendant trois heures. On a retrouvé, après précipitation, un poids de bromure d'argent équivalent à 1,213.

7. Je conclus de ces observations que :

1° La substitution inverse du brome au chlore et de l'iode au brome serait possible, *a priori*, dans tels cas où la chaleur dégagée par la formation des composés secondaires surpasserait la chaleur absorbée par la substitution directe; elle aurait lieu alors suivant des rapports réglés par le degré de dissociation des composés secondaires.

2° Cette substitution deviendrait également possible, si l'on élevait la température jusqu'au degré où les chlorures, bromures, iodures métalliques sont dissociés, parce qu'alors l'élément halogène mis en opposition agirait en réalité sur une portion du métal libre : l'élément antagoniste,

étant supposé entraîné à mesure, ne serait plus présent au moment du refroidissement, pour reproduire sa combinaison primitive.

3° Cette substitution n'a pas lieu en fait : ni entre le chlorure de potassium et le brome, ni entre le bromure de potassium et l'iode, chauffés vers 400°, du moins lorsqu'on évite les influences accessoires de l'air, de l'humidité et des matériaux du verre.

SUR LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE PAR LES ÉLÉMENTS;

Par M. BERTHELOT.

On sait que l'azote et l'hydrogène ne se combinent pas directement, sans l'intervention de quelque énergie étrangère, pour former l'ammoniaque. Cette combinaison a lieu, au contraire, assez nettement sous l'influence de l'effluve électrique, d'après MM. Chabrier, Thenard et mes propres essais (*Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 375). J'ai même trouvé que la combinaison pouvait s'élever jusqu'à 3 centièmes du mélange gazeux, proportion qui n'a pas été surpassée parce que la décomposition est limitée par la décomposition inverse.

On a remarqué, depuis une époque bien plus ancienne, que l'azote et l'hydrogène se combinent sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, lorsque l'on fait intervenir en même temps un acide capable de soustraire à mesure l'ammoniaque produite à l'action décomposante de l'étincelle.

Au contraire, la proportion formée en dehors de la présence de l'acide est presque imperceptible.

Le premier auteur de cette curieuse expérience n'est pas connu : c'est à tort qu'elle a été attribuée à Morren (vers 1860) dans des Ouvrages récents. Morren ne l'a jamais réclamée comme lui étant propre. En effet, elle figure déjà dans le *Traité élémentaire de Chimie* de Regnault, publié en 1846 (t. I, p. 172). J'ai cherché à remonter plus haut : le témoignage le plus ancien que j'aie trouvé jusqu'ici est renfermé dans les phrases suivantes du Cours autographié de l'École Polytechnique (1844-1845, p. 130), Cours que M. Gauthier-Villars a eu l'obligeance de mettre à ma disposition.

« En faisant arriver l'azote et l'hydrogène dans un eudiomètre ordinaire où se trouve une petite quantité d'une dissolution d'un acide puissant, tel que l'acide chlorhydrique, et faisant passer une série d'étincelles électriques, on reconnaît qu'il se forme une petite quantité d'ammoniaque, qui, étant une base puissante, s'unit à l'acide et donne du chlorhydrate d'ammoniaque. »

Je n'ai pas réussi à découvrir l'auteur original de cette expérience, qui ne figure dans aucun autre Traité classique de la même époque : il serait cependant intéressant de le connaître avec plus de précision et je fais à cet égard un appel à l'érudition des chimistes.

SUR QUELQUES RELATIONS GÉNÉRALES ENTRE LA MASSE CHIMIQUE DES ÉLÉMENTS ET LA CHALEUR DE FORMATION DE LEURS COMBINAISONS;

Par M. BERTHELOT.

Quelles relations existent entre les *masses chimiques élémentaires,* désignées sous le nom de *poids équivalents* ou *poids atomiques,* et les quantités de chaleur dégagées,

c'est-à-dire les travaux moléculaires accomplis dans la combinaison chimique? C'est là un des sujets les plus dignes d'exciter la curiosité. En effet, si nous pouvions établir quelque relation générale de cette nature, de l'ordre de celle qui caractérise les attractions à distance entre les astres, la Mécanique chimique ferait un pas tout à fait décisif, et il deviendrait possible de la réduire en science mathématique, ainsi qu'on a réussi à le faire pour l'Astronomie. Un tel état de choses est encore loin de nous, et la loi qui exprimerait les travaux accomplis par le rapprochement de deux molécules chimiques hétérogènes, en fonction de leur masse, de leur température et de leur distance, n'est ni connue ni même soupçonnée. Peut-être sa découverte implique-t-elle celle de cette autre fonction, plus générale, qui comprendrait tous les corps simples dans une équation commune, réduisant leurs états divers aux formes multiples et prévues d'une matière unique en principe, mais différenciée par le mode de groupement de ses parties et par la nature des mouvements dont elles sont animées ([1]).

L'étude approfondie des propriétés physiques et chimiques des masses élémentaires, qui constituent nos corps simples actuels, tend chaque jour davantage à les assimiler, non à des atomes indivisibles, homogènes et susceptibles d'éprouver seulement des mouvements d'ensemble, — il est difficile d'imaginer un mot et une notion plus contraires à l'observation, — mais à des édifices fort complexes, doués d'une architecture spécifique et animés de mouvements intestins très variés.

L'observation seule pourra nous révéler la structure de semblables systèmes. A ce point de vue, je demande la permission de résumer ici quelques rapprochements que j'ai eu occasion de faire, tant dans mes Mémoires que dans

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 455.

mes Cours du Collège de France : je les présente d'ailleurs, non comme des lois proprement dites, mais à titre de généralités, propres à manifester certaines influences qui concourent à déterminer la grandeur de la chaleur dégagée, c'est-à-dire la grandeur des travaux accomplis dans l'acte de la combinaison chimique.

Ces généralités concernent : les composés formés en proportions multiples ; les composés de même fonction ; enfin la masse relative des éléments qui entrent en combinaison.

I. *Proportions multiples.* — Il y a cinquante ans, on recherchait si un même poids d'oxygène ne dégage pas la même quantité de chaleur en se combinant à divers corps combustibles, d'où résulterait, comme cas particulier, la proportionnalité entre la chaleur dégagée et le nombre d'équivalents d'oxygène fixés sur une même substance. Mais la première hypothèse ne tarda pas à être démentie par l'expérience : la chaleur dégagée par un même poids d'oxygène uni aux différents éléments varie de $+55^{Cal}$ à -11^{Cal}, dans la série des métalloïdes ; de $+66^{Cal}$ à $+3^{Cal},5$ dans la série des métaux, en affectant une multitude de valeurs intermédiaires.

Si nous examinons maintenant les combinaisons formées en proportions multiples, nous trouvons que la chaleur dégagée par les combinaisons successives de deux éléments (ou de deux corps déjà composés eux-mêmes) va d'ordinaire en diminuant, à mesure que l'un des éléments s'accumule. Il en est ainsi, même quand tous les corps composants et composés affectent le même état, tel que l'état gazeux :

S gaz $+ O^2 = SO^2$, dégage......	$+17,9 \times 2$
$SO^2 + O = SO^3$ gaz.........	$+11,3$
$AzO^2 + O = AzO^3$ gaz........	$+10,5$
$AzO^3 + O = AzO^4$ gaz........	$+8,5$
$AzO^4 + O = AzO^5$ gaz........	$+2,0$

ou l'état solide :

Hg^2 solide + Br solide.........	+ 35,0
Hg^2Br + Br solide............	+ 17,6
Hg^2 solide + I...............	+ 23,8
Hg^2I + I....................	+ 11,2
Sn + Br solide..............	+ 34,4
Sn Br + Br solide...........	+ 16,1

Il est inutile de multiplier ces exemples : ils montrent que le principal travail a été accompli, d'ordinaire, dans le premier acte qui a rapproché les molécules hétérogènes [1].

Il en résulte que les systèmes formés sont d'autant moins stables en général, qu'ils sont plus complexes : ils tendent à régénérer d'abord les composés les plus simples.

A la limite, les derniers composés sont formés avec des dégagements de chaleur extrêmement petits, en tant que ceux-ci résultent d'une cause purement chimique.

Mais, lorsque les composants n'ont pas le même état physique, on doit obtenir en plus la chaleur due au changement d'état physique (liquéfaction d'un gaz, solidification d'un liquide), laquelle est proportionnelle au nombre d'équivalents fixés; elle est aussi la même pour un même composant, quel que soit le corps antagoniste. J'ai vérifié cette double conséquence de la théorie dans divers cas, tels que celui des amalgames définis [2] : la chaleur de formation des amalgames cristallisés les plus riches en mercure, estimée à partir des plus pauvres, est sensiblement égale à la chaleur de fusion du mercure; en outre, elle est identique, ou peu s'en faut, pour le potassium et pour le sodium.

---

[1] On ne parle pas ici des combinaisons endothermiques, telles que le protoxyde et le bioxyde d'azote, le cyanogène, l'acétylène, etc.; véritables radicaux formés en vertu de mécanismes exceptionnels, et que j'ai étudiés ailleurs.

[2] *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 455.

De même le triiodure de potassium, KI^3, est formé depuis l'iode gazeux, I^2, et l'iodure ordinaire solide, KI, avec un dégagement de chaleur égal à la chaleur de vaporisation de l'iode (10,8).

Avec le tribromure, KBr^3, et avec les polysulfures alcalins (Sabatier), les mêmes relations se vérifient approximativement.

De même, la chaleur de formation des hydrates salins les plus complexes, comptée depuis les hydrates les plus simples, est faible et très voisine de la chaleur de solidification de l'eau, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle au poids de ce composant et à peu près la même pour les divers sels, quels qu'en soient d'ailleurs les éléments.

On voit à quelles conditions la chaleur dégagée devient proportionnelle à l'un des éléments et indépendante du corps antagoniste.

II. *Fonctions chimiques.* — J'ai établi par de nombreuses expériences que les composés organiques de même fonction dégagent à peu près la même quantité de chaleur, lorsqu'ils éprouvent une même transformation. Ainsi, la fixation de H^2 sur les carbures éthyléniques dégage $+22^{Cal}$; la fixation de O^2 sur un aldéhyde, avec formation d'acide, $+73$; la fixation de H^2O^2 sur un carbure, avec formation d'alcool, $+17$; la fixation des éléments de l'eau sur un éther composé, $+2{,}0$ environ; sur un amide, $+1{,}0$; sur un chlorure acide, de $+2$ à $+5$; la formation d'un dérivé nitré, $+36$, etc. Les corps isomères de même fonction ne dégagent que des quantités de chaleur très petites par leur transformation réciproque; mais il y a au contraire un grand dégagement de chaleur quand la fonction chimique change.

Les mêmes relations se retrouvent parfois, en Chimie minérale, dans la formation des surcomposés. Ainsi les bases alcalines, en formant des sels dissous avec les acides

énergiques, dégagent en général de $+13^{Cal}$ à $+16^{Cal}$; les protoxydes des métaux oxydables proprement dits, fer, nickel, cobalt, cadmium, zinc, de $+10$ à $+13$.

Les divers états du soufre solide se changent les uns dans les autres avec des dégagements de chaleur faibles ou nuls, etc.

L'étroite analogie qui existe entre les équivalents comme entre la plupart des propriétés du nickel et du cobalt, se retrouve dans la presque identité des chaleurs de formation de leurs composés binaires. Le fer demeure aussi voisin du nickel et du cobalt, sous le double rapport de l'équivalent et de la chaleur de combinaison. Le calcium ($Ca = 20$) et le strontium ($Sr = 43{,}8$) donnent lieu à de pareils rapprochements thermiques. Il en est de même du thallium ($Tl = 204$) comparé au plomb ($Pb = 103{,}5$), du platine ($Pt = 99$) comparé au palladium ($Pd = 53$). De même le chlore et le brome gazeux, unis soit à l'iode, soit à l'oxygène à équivalents égaux. De même les chlorures, les bromures, les iodures phosphoreux et arsénieux, comparés deux à deux.

Ce genre de rapprochement est trop marqué dans plusieurs des cas précédents pour être accidentel. Cependant, chose étrange, il fait place avec le plus grand nombre des éléments, à une relation bien différente.

III. *Influence de la masse chimique des éléments.* — 1. Les éléments appartenant à une même famille, lorsqu'ils s'unissent avec un corps simple donné pour former des composés comparables, dégagent dans la plupart des cas, des quantités de chaleur d'autant moindres que la masse chimique de ces éléments est plus considérable : la stabilité du composé décroît dans le même rapport. Enfin la décroissance s'étend parfois jusqu'au changement de volume, produit par la combinaison des éléments solides formant un composé également solide : circonstance qui permet d'entrevoir la signification mécanique des relations précédentes.

2. Citons quelques chiffres. Soient les éléments halogènes (famille des chloroïdes) combinés avec l'hydrogène; ce cas est le plus simple de tous, puisqu'il s'agit de corps gazeux unis à volumes égaux et sans condensation :

	Cal
H + Cl gaz, dégage.	+ 22,0
H + Br gaz.	+ 13,5
H + I gaz.	— 0,8

Ces chiffres répondent bien à la stabilité relative des hydracides, mais les masses chimiques des éléments, soit 35,5, 80, 127, varient en sens inverse. Une valeur thermique négative répond même au chiffre le plus élevé. Le fluor, dont l'équivalent (19) est le moindre de tous, fournit l'hydracide le plus stable, formé probablement avec un dégagement de chaleur supérieur à l'acide chlorhydrique lui-même. De même, les composés hydrogénés de la famille des sulfuroïdes pris sous la forme gazeuse :

$H^2 + O^2$, dégage.	+ 59,0
$H^2 + S^2$ gaz.	+ 7,2
$H^2 +$ Se solide.	— 5,4; gaz — 2(?)

La stabilité est en raison de la grandeur des quantités de chaleur, tandis que les masses chimiques, 16, 32, 79, varient en sens opposé. Le dernier terme est encore négatif.

De même, les composés hydrogénés de la famille des azotoïdes :

	Cal
$Az + H^3$, dégage.	+ 12,2
P solide $+ H^3$.	+ 11,6
Az solide $+ H^3$.	— 36,7

Les équivalents sont ici 14, 31, 75. Le dernier terme thermique est encore négatif.

3. On pourrait observer que dans chacune des trois familles les valeurs thermiques décroissent à peu près suivant

une progression arithmétique dont la raison serait voisine de 10 à 12 ; mais ce genre de rapprochements numériques est fort incertain.

4. Les mêmes relations générales s'observent entre la chaleur de formation et l'équivalent, lorsque l'on combine les trois éléments halogènes : soit avec un même métalloïde, phosphore, arsenic, bore, silicium ; soit avec un même métal. Elles subsistent, malgré les perturbations apportées par la diversité d'état physique des composés. Dans tous les cas connus, la chaleur de formation d'un chlorure métallique surpasse celle du bromure correspondant, laquelle surpasse à son tour celle de l'iodure ([1]). La différence entre les chiffres observés varie d'un métal à l'autre, en restant comprise entre des limites peu étendues, quoique plus rapprochées pour l'argent, le platine et le mercure que pour les autres métaux ; mais elle ne change jamais de signe.

En outre, cette différence demeure plus forte lorsqu'on passe du bromure à l'iodure du même métal, que lorsqu'on passe du chlorure au bromure ; c'est-à-dire que l'ordre des chaleurs de formation est constamment inverse de celui des équivalents. Aussi le chlore déplace-t-il le brome, et le brome déplace-t-il l'iode, dans toute la série des composés métalliques.

5. De même la chaleur de formation des oxydes métalliques surpasse toujours celle des sulfures correspondants, et cela de quantités comprises entre 15^{Cal} et 25^{Cal} pour les métaux faciles à oxyder ; mais qui se réduisent à 10, à 5 et même à 2^{Cal} pour le cuivre, le mercure et l'argent.

6. La relation suivante entre les volumes moléculaires paraît corrélative des valeurs thermiques ([2]). Tandis que les éléments halogènes possèdent à peu près le même vo-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 217 et 218.
([2]) *Ibid.*, 5e série, t. IV, p. 483.

lume moléculaire dans l'état liquide, soit 27^{cc} à 31^{cc}, rapprochement qui subsiste probablement aussi dans l'état solide [1], au contraire, les volumes moléculaires des sels haloïdes, même isomorphes, sont très inégaux, et ils offrent les rapports que voici et qui ont été plus d'une fois remarqués : la contraction opérée sur le volume des éléments, dans la combinaison, est la plus grande pour les chlorures métalliques ; elle est moindre pour les bromures, et elle est moindre encore, sinon nulle, pour les iodures. Par exemple, le volume moléculaire du bromure de potassium (44^{cc}) surpasse celui du chlorure ($36^{cc},2$) de $7^{cc},8$, et le volume de l'iodure ($59^{cc},5$) surpasse celui du bromure de $9^{cc},5$.

La plus grande quantité de chaleur dégagée répond dans cette circonstance à la contraction la plus forte des éléments.

Il y a plus : dans le cas de composés du potassium au moins, le rapport des contractions est à peu près celui des différences entre les chaleurs de formation ; en outre, ce rapport ne s'écarte guère de celui des différences entre les équivalents.

	Différence		
	de volume.	de chaleur.	d'équivalents.
	cc	Cal	gr
KI — KCl	17,3	26	91,5
KBr — KCl	7,3	11	44,5
Rapport	2,4	2,4	2,04

7. J'ai présenté d'abord ces généralités dans les cas les plus nets, afin de les mettre en évidence ; mais il importe de dire dès à présent qu'elles cessent d'être applicables aux éléments halogènes, unis entre eux ou avec l'oxygène.

Ainsi, le chlore et le brome gazeux dégagent sensiblement la même quantité de chaleur en s'unissant avec l'iode

---

(1) Le volume solide n'est connu que pour l'iode (28^{cc}).

à équivalents égaux : soit, l'iode supposé gazeux, + 12,1 pour ICl ; et 11,9 pour IBr.

Les acides hypochloreux, hypobromeux et même hypoiodeux dissous sont formés aussi depuis leurs éléments gazeux avec des absorptions de chaleur très voisines. La similitude de fonction des composés semble jouer ici un rôle prépondérant.

Cependant l'ordre thermique relatif se trouble et s'intervertit pour les oxacides plus oxygénés des éléments chloroïdes, aussi bien que pour ceux du groupe des sulfuroïdes et du groupe des azotoïdes.

L'ordre thermique relatif aux hydrures est également fort différent de celui des oxydes pour les divers groupes de métalloïdes.

8. Si l'on compare maintenant la chaleur dégagée par les divers métaux, unis avec un même élément négatif, on retrouve souvent quelque indice de la relation entre la grandeur de l'équivalent et la petitesse de la chaleur dégagée, relation signalée plus haut pour les éléments halogènes, comparés dans leur union avec un même métal. Ainsi l'aluminium ($Al^2 = 27,4$), en formant un oxyde, un chlorure, etc., dégage presque deux fois plus de chaleur que le fer ($Fe^2 = 56$) formant un sesquioxyde, un sesquichlorure correspondants. Le magnésium ($Mg = 12$) dégage bien plus de chaleur que le manganèse ($Mn = 27,5$), ou le zinc ($Zn = 32,5$), en formant un oxyde, un chlorure correspondants. Le platine, l'or, l'argent, dont les équivalents comptent parmi les plns élevés, sont aussi ceux dont l'union avec l'oxygène ou le chlore dégage le moins de chaleur.

9. Mais ces relations souffrent bien des exceptions.

Ainsi j'ai parlé plus haut (p. 391) des métaux analogues, qui dégagent des quantités de chaleur fort voisines dans leurs combinaisons parallèles : que leurs équivalents soient égaux (nickel-cobalt), c'est-à-dire rentrent dans la loi,

ou bien qu'ils y fassent exception par leur inégalité (calcium-strontium, thallium-plomb, platine-palladium), nous pouvons invoquer ici la similitude des fonctions pour expliquer ce rapprochement thermique.

Au contraire, le manganèse et le fer, dont les équivalents sont si voisins, ont des chaleurs d'oxydation (47,4—34,5) et de chloruration fort inégales. La chaleur de chloruration du potassium (105) surpasse également celle du sodium (97,3), laquelle l'emporte sur celle du lithium (93,5); contrairement à ce que la grandeur relative des équivalents (29-23-7) aurait permis d'induire.

De même, si l'on compare les chaleurs de formation des oxydes à celles des chlorures, bromures, iodures correspondants d'un même métal, l'ordre relatif des métaux s'intervertit à plusieurs reprises, lorsqu'on passe d'un métalloïde à l'autre. Je rappellerai que cette inversion, corrélative de celle des affinités elles-mêmes, et les expériences qu'elle suggère, m'ont fourni une des plus fortes preuves en faveur de mes nouvelles théories thermiques [1].

10. J'ai cru devoir exposer tout cet ensemble de faits et de rapprochements numériques avec une sincérité complète. Tels qu'ils sont, ils me paraissent manifester une influence réelle de la grandeur des masses chimiques élémentaires sur la grandeur des chaleurs dégagées par leur combinaison, influence que celles d'un autre genre, dues à la similitude de fonction chimique, et diverses circonstances mal connues viendraient parfois dissimuler.

11. En général, on peut concevoir l'influence de la masse des éléments pour diminuer la stabilité, et par conséquent la chaleur dégagée, d'une manière assez simple, en remarquant que le système formé par deux molécules sera d'autant plus exposé à se détruire sous l'influence des mouve-

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 480 à 503.

ments d'ensemble du système (rotations, vibrations, etc.), que ces deux molécules seront plus pesantes.

On pourrait encore penser, s'il était permis d'exprimer ici une hypothèse hardie, on pourrait penser, dis-je, que la matière primordiale, dont les condensations multiples semblent constituer nos éléments actuels, perd une dose d'énergie d'autant plus considérable qu'elle forme un élément plus condensé. Par suite, la réserve d'énergie inhérente aux éléments et qui se dépense par degrés dans la formation de leurs combinaisons sera plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, dans les éléments à équivalents légers que dans les éléments lourds.

Cette considération est analogue à celles que nous avons développées plus haut (p. 388), en parlant des combinaisons multiples de deux éléments; c'est-à-dire qu'elle semble établir un nouveau rapprochement entre les éléments à masse chimique considérable et certains corps composés.

12. La synthèse des composés organiques diversement condensés, synthèse que nous n'avons pu réaliser jusqu'ici dans l'étude de nos éléments actuels, peut apporter quelque lumière sur l'origine de la relation précédente, ainsi que sur l'origine de la relation, en apparence contraire, en vertu de laquelle certains éléments de même fonction, quoique de masse inégale, dégagent les mêmes quantités de chaleur dans leurs combinaisons parallèles.

En effet, j'ai montré [1], d'une part, que les corps isomères de même fonction forment avec les autres corps des combinaisons parallèles, en dégageant une même quantité de chaleur. Or, on observe précisément la même relation pour le cobalt et le nickel, dans l'ensemble de leurs combinaisons.

Il en est de même des corps homologues (séries à diffé-

---

[1] *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXVIII. p. 535; 1877.

rences constantes) et des corps polymères de même fonction, tels que l'éthylène, le propylène, l'amylène; polymères et homologues comparables à certains égards au calcium et au strontium, ou bien au platine et au palladium, au plomb et au thallium. Or nous avons vu (p. 391) que ces métaux, pris deux à deux, dégagent à peu près les mêmes quantités de chaleur en s'unissant aux éléments négatifs.

D'autre part, en Chimie organique, lorsqu'un corps se transforme en un isomère de fonction différente, le calcul prouve qu'il y a souvent un degagement de chaleur très considérable. Il est clair que, si de tels corps isomères, de fonctions différentes, engendrent des composés de même type, la chaleur dégagée pourra être et est en effet souvent fort inégale. *A fortiori* en est-il de même si l'on compare des corps polymères ou homologues de fonction différente, mais susceptibles d'engendrer des composés de même type. Or c'est précisément ce qui arrive en Chimie minérale, lorsque des éléments aussi dissemblables que le soufre et le manganèse, ou bien le chlore et ce même manganèse, engendrent des sels de même type (chromates-sulfates, perchlorates-permanganates), etc.

13. Quoi qu'il en soit, la chaleur de combinaison, étudiée en dehors de toute surcharge accidentelle, c'est-à-dire due aux changements d'état physique, est une fonction complexe de plusieurs variables, parmi lesquelles le poids des masses élémentaires, leur nombre relatif, enfin la fonction du composé résultant jouent un rôle essentiel : or ce sont là trois données d'un caractère général, qui peuvent être définies dès à présent et qui pourront plus tard être introduites dans les calculs, indépendamment de la nature individuelle des éléments.

DE LA PRODUCTION ET DE LA REPRODUCTION DU SON PAR LA LUMIÈRE;

PAR M. ALEXANDRE GRAHAM BELL.

Mémoire lu à l'Association américaine pour l'avancement des Sciences, au Congrès de Boston, le 27 août 1880.

Avant de vous soumettre certaines découvertes faites par M. Sumner Tainter et moi, découvertes qui nous ont permis de construire des appareils pour la production et la reproduction du son par la lumière, il est bon d'exposer l'état de la science qui a servi de point de départ à nos expériences.

Je commencerai par vous parler d'un corps fort remarquable, le *sélénium*, et des manipulations auxquelles les expérimentateurs qui nous ont précédés l'ont soumis; j'ajouterai que nos recherches ont considérablement élargi le cercle des substances sensibles aux vibrations lumineuses et nous ont permis, en définitive, d'affirmer que cette sensibilité est une propriété générale de la matière. Nous avons reconnu cette propriété dans l'or, l'argent, le platine, le fer, l'acier, le laiton, le cuivre, le zinc, le plomb, l'antimoine, le maillechort, le métal de Jenkins, celui de Babbitt, l'ivoire, la celluloïde, la gutta-percha, le mica et le verre argenté; les seules substances qui se soient montrées rebelles sont: le carbone et le verre mince pour microscope (1).

Nous avons constaté que, si ces substances sont impressionnées par la lumière vibratoire (2), *elles émettent des*

(1) Des expériences récentes ont démontré que ces substances ne font point exception.

(2) J'appelle *lumière vibratoire* une lumière dont les variations correspondent au nombre des vibrations sonores.

sons dont la hauteur dépend de la fréquence des vibrations lumineuses.

Nous avons constaté encore que, dans le cas du sélénium (et probablement aussi des autres substances), si nous réglons la forme ou le caractère des vibrations lumineuses, nous réglons par cela même la qualité du son et pouvons obtenir toutes les variétés de sons articulés, comme ceux de la parole. Nous arrivons ainsi, sans nous servir d'un fil conducteur comme dans la téléphonie électrique, à transmettre la parole de station en station partout où il est possible de lancer un rayon de lumière. Nous n'avons pas encore eu occasion de déterminer les limites auxquelles peut s'étendre cette action photophonique, mais nous avons échangé des communications verbales avec des stations éloignées de 213^{m}, et il ne semble pas qu'il y ait aucune raison de douter que l'action en question ne s'étende à toutes les distances auxquelles un rayon de lumière peut être envoyé d'un observatoire à un autre. Le secret que nous étions obligés de garder sur nos expériences nous a seul empêchés jusqu'ici de chercher à déterminer la distance extrême à laquelle ce mode nouveau de communication vocale pourra être employé.

DU SÉLÉNIUM.

En 1817, Berzélius et Gottlieb Gahn examinèrent le procédé employé à Gripsholm pour préparer l'acide sulfurique, et, pendant cet examen, ils observèrent dans l'acide un sédiment moitié rougeâtre et moitié brun clair, qui, soumis à la flamme du chalumeau, laissait dégager une odeur toute particulière, assez semblable à celle que Klaproth attribuait au tellure.

Comme le tellure est un corps extrêmement rare, Berzélius essaya d'en extraire de ce sédiment; mais, malgré bien des expériences, il ne put obtenir d'autres indications

de sa présence. Il trouva dans le dépôt en question des traces abondantes de soufre mêlé de mercure, de cuivre, d'étain, de zinc, de fer, d'arsenic et de plomb, mais aucune trace de tellure.

Il n'était pas dans le caractère de Berzélius de se laisser décourager par ce résultat. Dans la Science, un échec étend les limites de nos connaissances aussi bien qu'un succès. Berzélius pensa donc que si l'odeur caractéristique qui l'avait frappé ne venait pas du tellure, elle pouvait bien indiquer la présence de quelque corps jusqu'alors inconnu aux chimistes. Encouragé par cet espoir, il se remit à l'œuvre avec une ardeur nouvelle. Il réunit une grande quantité du sédiment qu'il s'agissait d'étudier et la soumit à différents traitements chimiques. Il réussit ainsi à en séparer successivement le soufre, le mercure, le cuivre, l'étain et les autres substances connues dont ses réactifs lui avaient indiqué la présence, et, une fois tous ces corps éliminés, il lui resta un résidu qu'il reconnut être ce qu'il avait depuis longtemps soupçonné, un nouveau corps simple. Les propriétés chimiques de cette substance nouvelle ressemblaient tellement à celles du tellure, que Berzélius l'appela *sélénium*, du grec σελήνη, lune, le mot *tellure* étant, comme on sait, tiré de *tellus*, terre.

Bien que le tellure et le sélénium se ressemblent à bien des égards, ils diffèrent l'un de l'autre par leurs propriétés électriques, le tellure étant bon conducteur de l'électricité, tandis que le sélénium est isolant, comme Berzélius l'a démontré.

En 1837, Knox [1] découvrit que le sélénium devient conducteur à l'état de fusion, et, en 1851, Hittorff [2] fit voir que dans un de ses états allotropiques il est conducteur aux températures ordinaires.

---

[1] *Trans. roy. irish Acad.*, 1839, t. XIX, p. 147; *Phil. Mag.*, 3e série, t. XVI, p. 185.

[2] *Pogg. Ann.*, t. LXXXIV, p. 214; *Phil. Mag.*, 4e série, t. III, p. 546.

Si l'on *refroidit rapidement* du sélénium en fusion, il devient isolant. Dans cet état, que l'on nomme ordinairement son *état vitreux,* il a une couleur brun foncé, presque noire à la lumière réfléchie, et présente une surface excessivement brillante. Réduit en lamelles minces, il est transparent et paraît d'un beau rouge rubis à la lumière transmise.

Si au contraire on refroidit *avec une extrême lenteur* le sélénium en fusion, il prend un aspect tout à fait différent : sa couleur devient terne et plombée, et il offre dans toute sa masse une texture granuleuse ou cristalline; son apparence est alors celle d'un métal. Dans cet état il est opaque, même lorsqu'il est réduit en particules très minces. Cette variété de sélénium a reçu depuis longtemps le nom de *sélénium granuleux* ou *cristallin ;* Regnault l'appelait *sélénium métallique.* C'est le sélénium de cette espèce que Hittorff a trouvé conducteur de l'électricité à la température ordinaire. Il a également reconnu que sa résistance au passage d'un courant électrique diminue d'une manière constante à mesure qu'on le chauffe jusqu'à l'amener au point de fusion; là, sa résistance augmente brusquement lorsque le sélénium passe de l'état solide à l'état liquide ([1]).

On a reconnu de très bonne heure qu'en exposant le sélénium à la lumière du Soleil on accélère son passage d'une forme allotropique à une autre, et cette observation est tout à fait significative quand on la rapproche des découvertes faites récemment ([2]).

Bien que le sélénium soit connu depuis soixante ans, on ne l'a jusqu'ici que fort peu employé dans les arts et on le considère encore uniquement comme une curiosité chi-

---

([1]) *Voir* Draper et Moss, dans les *Proc. roy. irish Acad.* de novembre 1873, 2e série, t. I, p. 529.

([2]) *Voir* Gmelin, *Handbook of Chemistry* (1849), t. II, p. 235. *Voir* aussi Hittorff, dans le *Phil. Mag.,* 4e série, t. III, p. 547.

mique. On le prépare ordinairement sous la forme de barres cylindriques. Ces barres sont quelquefois à l'état métallique, mais le plus souvent elles sont à l'état vitreux ou non conducteur.

M. Willoughby Smith avait pensé, à cause de la résistance considérable que le sélénium cristallin oppose au passage des courants électriques, qu'il pourrait être employé avec avantage pour former l'extrémité fixée au rivage d'un câble sous-marin, dans l'application de son système de signaux pendant l'opération de la submersion des câbles. L'expérience prouve qu'en effet le sélénium possède bien toute la force de résistance nécessaire, puisque certains barreaux représentaient une force qui allait jusqu'à 1400 mégohms, résistance équivalente à celle que présenterait un fil télégraphique assez long pour aller de la Terre au Soleil! Mais on reconnut que la résistance du sélénium est extrêmement variable.

Quand on chercha la cause de cette variabilité, on découvrit que *la résistance était moindre lorsque le sélénium était exposé à la lumière que lorsqu'il était dans l'obscurité.*

Cette observation, qui fut faite d'abord par M. May [1], l'aide de M. Willoughby Smith, à la station de Valentia, fut bientôt confirmée par une série d'expériences faites avec soin et dont les résultats furent communiqués par M. Willoughby Smith [2] à la Société des ingénieurs télégraphistes le 12 février 1873.

Après avoir introduit des fils de platine dans les deux bouts d'un barreau de sélénium cristallin, on scellait hermétiquement celui-ci dans un tube de verre, par les extré-

---

[1] *Voir* une lecture de M. C.-W. Siemens dans les *Proc. roy. Inst. of Gr. Brit.*, t. VIII, p. 68.

[2] *Journ. of Soc. of teleg. Engin.*, t. II, p. 73; *Nature*, t. VII, p. 302; *Amer. Journ. of Sc. and Arts*, 1873, 3e série, t. CV, p. 301.

mités duquel les fils de platine ressortaient. Un de ces barreaux fut mis dans une petite caisse dont le couvercle était fermé, de manière à maintenir le sélénium dans l'obscurité, et l'on mesura ensuite sa résistance. Quand on rouvrait la caisse, la résistance diminuait aussitôt. Si l'on interceptait avec la main la lumière d'un bec de gaz ordinaire qui se trouvait à plus de 1^{m} du barreau, la résistance s'accroissait; enfin, si l'on faisait passer la lumière à travers du sel gemme et plusieurs verres de différentes couleurs, on pouvait constater que *la résistance diminuait en raison directe de la quantité de lumière transmise*.

Pour bien s'assurer que la température n'exerçait aucune influence sur les effets ainsi obtenus, on mit le sélénium dans un vase plein d'eau, de sorte que la lumière ne pouvait l'atteindre qu'après avoir traversé une couche de liquide assez considérable : les effets restèrent les mêmes. On tint à environ 0^{m},225 au-dessus de l'eau une lame étroite de magnésium en ignition : sous l'influence de cette vive lumière, la résistance du sélénium diminua aussitôt de plus des deux tiers, puis revint à son degré normal dès que la lumière eut été emportée.

L'annonce de ces résultats excita naturellement un très vif intérêt parmi les hommes de science, et le journal *Nature* publia aussitôt des Lettres par lesquelles MM. Harry Napier Draper (1) et M. L. Sale (2) demandaient des détails sur les expériences en question. M. Willoughby Smith y répondit dans le numéro suivant (3). MM. Sale et Draper ne tardèrent pas à confirmer les faits avancés par M. Willoughby Smith. M. Sale présenta ses recherches à la Société royale (4) le 8 mai 1873, et, au

(1) *Nature*, 6 mars 1873, t. VII, p. 340.

(2) *Ibid.*

(3) *Ibid.*, 13 mars 1873, t. VII, p. 361.

(4) *Proc. roy. Soc.*, t. XXI, p. 283. *Voir* aussi *Pogg. Ann.*, t. CL, p. 333; *Phil. Mag.*, 4e série, t. XLVII, p. 216; *Nature*, t. VIII, p. 134.

mois de novembre suivant, M. Draper [1] soumit à l'Académie royale d'Irlande les résultats auxquels il était arrivé, sous la forme d'un Mémoire rédigé par lui en collaboration avec M. Richard J. Moss.

MM. Draper et Moss ont donné dans ce travail un résumé admirable de l'état où étaient alors nos connaissances sur le sélénium. Ils ont confirmé les observations de M. Hittorff, qui avait trouvé que la température de moindre résistance du sélénium cristallin est d'environ 210° C., et que vers 217° C., point de fusion de ce corps, la résistance augmente brusquement. Ils ont élevé la température encore plus haut que ne l'avait fait Hittorff et ont trouvé que la résistance diminue de nouveau et atteint un second minimum à 250° C. Dans le cours de leurs expériences, ils ont produit une variété de sélénium granuleux qui ne semble pas différente des autres espèces, mais qui possède des propriétés électriques différentes. Dans cette variété, la résistance s'accroît au lieu de diminuer à mesure que la température augmente. Ils ont aussi trouvé un grand avantage à substituer des plaques minces de sélénium aux barreaux cylindriques dont on s'était servi jusqu'alors.

En soumettant le sélénium à l'action du spectre solaire, M. Sale a reconnu que le maximum d'effet s'obtient juste au delà du bord extérieur de l'extrémité rouge du spectre, en un point qui coïncide presque avec le maximum des rayons calorifiques, de sorte qu'il semble incertain si l'effet obtenu est dû à la lumière ou à la chaleur rayonnante.

Pendant l'hiver de 1873-1874, lord Rosse [2] entre-

---

(1) *Proc. roy. irish Acad.*, 10 novembre 1873, 2e série, t. I, p. 529. *Voir* aussi une Communication faite par R.-J. Moss à la *Nature*, 12 août 1875, t. XII, p. 291, en réponse à une Lettre de J.-E.-H. Gordon sur l'irrégularité du sélénium, publiée dans ce Journal le 8 juillet 1875, t. XII, p. 187.

(2) *Phil. Mag.*, 4e série, mars 1874, t. XLVII, p. 161. *Voir* aussi *Amer. Journ. of Sc. and Arts*, 3e série, t. VII, p. 512.

prit de décider cette question en comparant les effets donnés par le sélénium aux indications de la pile thermo-électrique. Il exposa du sélénium à l'action du rayonnement de la chaleur obscure fournie par des corps chauds, mais ne put produire aucun résultat, tandis qu'une pile thermique dans les mêmes conditions manifestait énergiquement l'existence d'un courant. Il intercepta aussi les rayons calorifiques peu réfrangibles de divers corps lumineux en interposant du verre et de l'alun entre le sélénium et la source de lumière, sans presque modifier le résultat obtenu; avec la pile thermique, au contraire, la plus grande partie des effets calorifiques disparaissait.

Plus tard encore, M. le professeur W.-G. Adams ([1]), du Kings' College, reprit la question. Ses expériences semblent prouver d'une manière concluante que *l'action est due principalement, sinon tout à fait, aux rayons visibles du spectre.*

Cette conclusion a été confirmée par l'effet bien marqué que la lumière de la Lune produit sur le sélénium et par l'insensibilité évidente de ce corps aux rayons qui ont traversé une dissolution d'iode dans le bisulfure de carbone. M. Adams a reconnu que *le maximum d'effet est produit par les rayons jaune verdâtre et que l'intensité de l'action exercée dépend du pouvoir éclairant de la lumière employée. Elle varie proportionnellement à la racine carrée de ce pouvoir éclairant.*

MM. Adams et B.-E. Day ([2]) poursuivirent ces recherches, et, entre autres faits intéressants et significatifs, ils découvrirent que *la lumière développe dans le sélénium une force électromotrice sans le secours d'une pile.*

([1]) *Proc. roy. Soc.*, 17 juin 1875, t. XXIII, p. 535. *Voir* aussi *Proc. roy. Soc.*, 10 novembre 1875, t. XXIV, p. 163; *Nature*, 20 janvier 1876, t. XIII, p. 238; *Nature*, 23 mars 1876, t. XIII, p. 419; *Sc. amer. Supp.*, 3 juin 1876, t. I, p. 354.

([2]) *Proc. roy. Soc.*, 18 mai 1876, t. XXV, p. 113.

La variété de sélénium la plus sensible que l'on ait encore produite a été obtenue en Allemagne par M. Werner Siemens, en maintenant ce corps plusieurs heures de suite à la température de 210° C. et en le laissant ensuite refroidir avec une lenteur extrême. Dans une conférence faite à l'Institution royale de la Grande-Bretagne [1] le 18 février 1876, M. C.-W. Siemens a affirmé que la variété de sélénium obtenue par son frère est si sensible à l'action de la lumière que sa conductibilité est *quinze fois plus grande à la lumière solaire que dans l'obscurité.*

Dans ses expériences, M. Werner Siemens [2] avait recours à des dispositions toutes spéciales pour diminuer la résistance du sélénium. Il roulait en double spirale plate deux fils de platine fins et les posait sur une plaque de mica, de manière à les empêcher de se toucher. Mettant ensuite sur la spirale de platine une goutte de sélénium en fusion, il pressait par-dessus une seconde feuille de mica et forçait ainsi le sélénium à s'étaler et à remplir les vides laissés entre les fils. Chacun des petits éléments ainsi formés avait à peu près les dimensions d'une pièce de $0^{fr},50$. Il plongeait ensuite les éléments dans un bain de paraffine et les recuisait.

M. Werner Siemens a encore imaginé d'autres dispositions pour diminuer la résistance du sélénium. Dans celle qui porte le nom de *grillage de Siemens*, les deux fils, au lieu d'être roulés en hélice, sont disposés en zigzag, de manière à former une sorte de gril de platine, que l'inventeur mettait ensuite, avec une goutte de sélénium,

---

(1) *Proc. roy. Inst. Gr. Brit.*, 18 février 1876, t. VIII, p. 68. *Voir* encore *Nature*, t. XIII, p. 407; *Sc. amer. Supp.*, 1er avril 1876, t. I, p. 222; *Sc. amer. Supp.*, 10 juin 1876, t. I, p. 375.

(2) *Monatsbericht der kön. preuss. Akad. der Wissenschaften zu Berlin*, pour 1875, p. 280. *Voir* aussi le *Phil. Mag.* de novembre 1875, 4e série, t. L, p. 416; *Nature*, 5 décembre 1875, t. XIII, p. 112; *Monatsb. Berlin Akad.*, 17 février 1876; *Pogg. Ann.*, t. CLIX, p. 117; *Monatsb. Berl. Akad.*, 7 juin 1877; *Pogg. Ann.*, 1877, t. II, p. 521.

entre deux feuilles de mica, comme dans la spirale décrite plus haut.

Une autre forme d'élément de sélénium se compose d'une sorte de treillage ou d'entrelacement de fils de platine arrangés sur une plaque de mica percée de trous, disposition dans laquelle les fils de platine ne se touchent que de deux en deux. M. Werner Siemens a reconnu que dans toutes ces différentes dispositions d'éléments de sélénium on peut sans inconvénient remplacer les fils de platine par des fils de fer ou de cuivre.

Sans insister davantage sur les recherches de mes devanciers, je dirai que *toutes les observations relatives à l'effet produit par la lumière sur la conductibilité du sélénium avaient été faites au moyen du galvanomètre, lorsque l'idée me vint que le téléphone pouvait peut-être lui être substitué avec avantage, à cause de son extrême sensibilité aux influences électriques*. Mais, en y réfléchissant, je reconnus que les expériences ne pouvaient être conduites de la manière ordinaire, par la raison que je vais exposer.

La loi d'action du téléphone est tout à fait analogue à la loi de l'induction électrique. Aucun effet ne se produit pendant le passage d'un courant constant et continu. C'est seulement au moment où l'intensité du courant augmente ou diminue qu'il se produit un effet appréciable, dont l'intensité est exactement proportionnelle à la *variation* du courant.

Évidemment, par suite, le téléphone ne pouvait indiquer l'effet produit sur le sélénium qu'au moment du passage de la lumière à l'obscurité, ou *vice versa;* de plus, il serait bon de rendre les intermittences lumineuses très rapides, de manière à produire dans la conductibilité du sélénium une succession de changements aussi fréquents que le sont des vibrations musicales appréciables à l'oreille. En effet, j'avais souvent remarqué que des courants élec-

triques, assez faibles pour donner un résultat à peine perceptible avec le téléphone en ouvrant ou en fermant simplement le circuit, donnaient naissance à des sons musicaux parfaitement perceptibles quand on rompait rapidement le circuit, et que plus le son était haut, mieux on l'entendait. L'idée *de produire ainsi le son par l'action de la lumière* me frappa vivement.

Je songeai d'abord à faire passer une lumière brillante par un des orifices d'un écran perforé composé d'un disque circulaire ou d'une roue percée de trous sur sa circonférence. Si le disque était animé d'un mouvement de rotation rapide, un rayon de lumière intermittent tomberait sur le sélénium, et le téléphone avec lequel il serait en communication émettrait une note dont la hauteur dépendrait de la vitesse de rotation du disque.

En y réfléchissant davantage, je pensai que tous les effets perceptibles à l'oreille que peuvent donner les variations d'un courant électrique devaient aussi être produits par des variations correspondantes de l'action de la lumière sur le sélénium. Je reconnus non seulement que cet effet pouvait se produire à la distance extrême à laquelle le sélénium répondrait normalement à l'action d'un corps lumineux, mais encore que cette distance pouvait être indéfiniment accrue au moyen d'un faisceau de rayons parallèles, *de sorte que nous pourrions faire parler le téléphone d'un lieu à un autre, sans avoir besoin d'un fil conducteur entre le transmetteur et le récepteur*.

Pour réaliser cette idée, il fallait évidemment inventer un appareil sur lequel la voix pût agir de manière à produire dans un rayon de lumière parallèle des variations qui correspondissent aux vibrations aériennes produites par la parole. Pour cela, je songeai à faire passer la lumière à travers une plaque percée d'un nombre énorme de petits orifices. Je me proposais d'employer deux plaques percées de la même manière; l'une devait être fixe et l'autre attachée

au centre d'un diaphragme sur lequel la voix agirait, de sorte que les vibrations du diaphragme imprimeraient à la plaque mobile un mouvement de va-et-vient sur la surface de la plaque fixe, ce qui élargirait et rétrécirait alternativement les orifices donnant passage à la lumière. *De cette façon la voix pouvait régler la quantité de lumière qui traverserait les plaques perforées, sans cependant lui fermer tout à fait le passage.* Cet appareil devait être placé sur le trajet d'un faisceau de rayons parallèles, et le rayon ondulatoire qui en sortait devait être reçu en quelque point éloigné sur une lentille ou tout autre appareil destiné à le condenser sur un morceau de sélénium sensible, formant un circuit local avec un téléphone et une pile électrique.

Les variations de lumière produites par la parole devaient causer des variations correspondantes dans la résistance électrique du sélénium sur le point éloigné, et le téléphone en communication avec le sélénium devait reproduire distinctement les tons et les articulations de la voix.

Je me procurai du sélénium pour faire l'expérience que je viens de décrire, mais je reconnus que sa résistance était presque infiniment plus grande que celle de n'importe quel téléphone existant, de sorte qu'il me fut impossible alors de produire des effets perceptibles par la méthode que je m'étais tracée. Cependant il me sembla qu'il était possible de lever cet obstacle en imaginant des dispositions mécaniques pour diminuer la résistance du sélénium, et en construisant des téléphones spéciaux.

Je comptais tellement sur le succès que, dans une conférence faite à l'Institution royale de la Grande-Bretagne, le 17 mai 1878, j'annonçai la possibilité *d'entendre une ombre* en interrompant l'action de la lumière sur le sélénium. Quelques jours après, mes idées sur ce sujet recevaient une impulsion nouvelle lorsque j'entendis

M. Willoughby Smith [1] annoncer à la Société des ingénieurs télégraphistes qu'*il avait entendu l'action d'un rayon de lumière* qui tombait sur un barreau de sélénium cristallin, en écoutant un téléphone appartenant au même circuit électrique.

Il est assez probable que la publicité donnée au téléphone parlant, depuis ces dernières années, a pu donner à bien des esprits, dans différentes parties du monde, des idées plus ou moins semblables aux miennes. J'ai même appris tout dernièrement qu'un correspondant du journal *Nature*, M. J.-F. W., de Kew [2], avait, le 13 juin 1878, demandé aux lecteurs de ce journal si des expériences avaient été faites avec un téléphone mis en communication électrique avec un élément de sélénium disposé comme dans la pile à sélénium de Sabine [3], ajoutant qu'il était assez probable que des sons seraient produits dans un téléphone par l'action d'une lumière d'intensité variable sur un élément de sélénium appartenant au même circuit électrique.

Au mois de septembre ou d'octobre 1878, M. Alfred-Charles Brown, de Londres, me soumit en confidence les détails d'une invention très ingénieuse faite par lui, et qui deviendra peut-être célèbre. Cette invention, bien qu'entièrement différente de la mienne, employait le sélénium en communication électrique avec un téléphone, et reproduisait des sons articulés par l'action d'une lumière variable. Je sais aussi que M. W.-D. Sargent, de Philadelphie, a eu des idées du même genre sur lesquelles je n'ai cependant pas de détails. Autant que j'ai pu le comprendre, M. Sargent se proposait de soumettre le sélénium à l'action d'un rayon de lumière oscillant, que la voix dirigerait sur le sélénium ou en éloignerait. Dans ce cas, l'effet produit n'aurait qu'un caractère intermittent, et le téléphone en

(1) Voir le *Journ. Soc. teleg. Engin.* du 23 mai 1878, t. VII, p. 284.

(2) Voir *Nature*, t. XVIII, p. 169.

(3) Voir *Nature* du 25 avril 1878, t. XVII, p. 512.

communication avec le sélénium ferait entendre un son musical et non des mots.

Bien que l'idée de produire et de reproduire le son par l'action de la lumière, comme je viens de l'exposer, soit une conception qui m'appartient en propre, je reconnais que les connaissances qui m'ont permis de la former ont été disséminées dans tout le monde civilisé, et que cette idée peut, par conséquent, s'être présentée d'une manière indépendante à bien d'autres esprits.

L'idée fondamentale sur laquelle repose la possibilité de produire la parole par l'action de la lumière est la conception de ce qu'on peut appeler un rayon de lumière ondulatoire, par opposition à un rayon simplement intermittent.

Par rayon de lumière *ondulatoire,* j'entends un rayon qui éclaire d'une façon continue le récepteur sensitif, mais dont l'intensité sur ce récepteur est sujette à des changements rapides qui correspondent aux changements du mouvement vibratoire d'une particule d'air pendant la transmission d'un son de qualité définie à travers l'atmosphère. *Les changements de la lumière sont d'une nature telle que la courbe qui les représenterait graphiquement ressemblerait par sa forme et sous tous les autres rapports à celle qui représenterait le mouvement de l'air.*

Je ne sais si M. J.-F. W., de Kew, ou M. W.-D. Sargent l'avait bien compris, mais c'est incontestablement à M. A.-C. Brown que revient l'honneur d'avoir formulé cette conception d'une manière nette et indépendante, et d'avoir imaginé un appareil, un peu grossier, il est vrai, pour la réaliser.

C'est surtout grâce au génie et à la persévérance de mon ami M. Sumner Tainter, de Watertown (Massachusetts), que le problème de la production et de la reproduction du son par la lumière a enfin été résolu avec succès. Nous y avons consacré un temps fort long, et je suis heureux de

pouvoir vous présenter aujourd'hui les résultats de nos travaux.

RECHERCHES DE MM. SUMNER TAINTER ET GRAHAM BELL.

Le premier point sur lequel nous avons porté notre attention a été la réduction de la résistance du sélénium cristallin à des limites qui nous permissent d'en tirer parti. La résistance des éléments de sélénium employés par nos devanciers se mesurait par millions d'ohms, et nous ne connaissons pas d'exemple d'un élément de sélénium dont la résistance fût de moins de 250000 ohms dans l'obscurité.

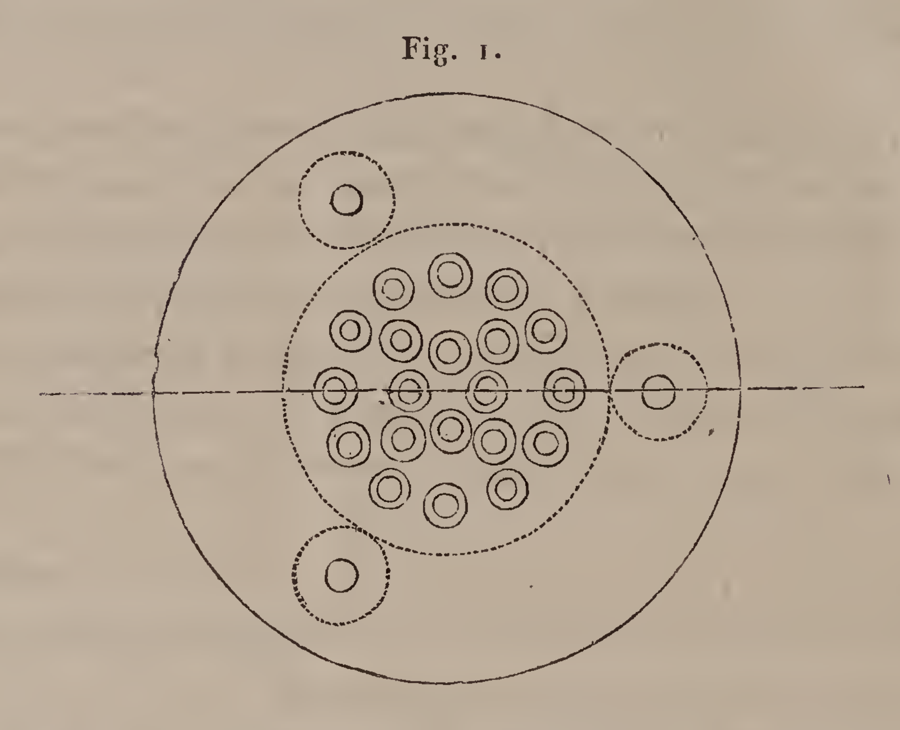
Nous avons réussi à produire des éléments de sélénium sensible dont la résistance était seulement de 300 ohms dans l'obscurité et de 150 à la lumière.

Tous nos devanciers semblent avoir pris le platine comme partie métallique de leurs éléments de sélénium, excepté M. Werner Siemens, qui a reconnu qu'on pouvait se servir pour cela de fer ou de cuivre. Nous avons découvert que le laiton, bien que le sélénium exerce sur lui une action chimique, est une substance excellente et fort commode; nous sommes même portés à croire que l'action chimique qui a lieu entre le laiton et le sélénium a contribué à la faible résistance de nos éléments en établissant un lien intime entre le sélénium et le laiton. Le sélénium fondu se comporte avec les autres corps comme l'eau avec une surface graisseuse, et nous penchons à croire que, lorsqu'on emploie le sélénium avec des métaux sur lesquels il n'a aucune action chimique, les points de contact entre le sélénium et le métal opposent une résistance considérable au passage du courant électrique et contribuent ainsi à accroître la résistance apparente du sélénium.

En nous servant de laiton, nous avons pu construire un

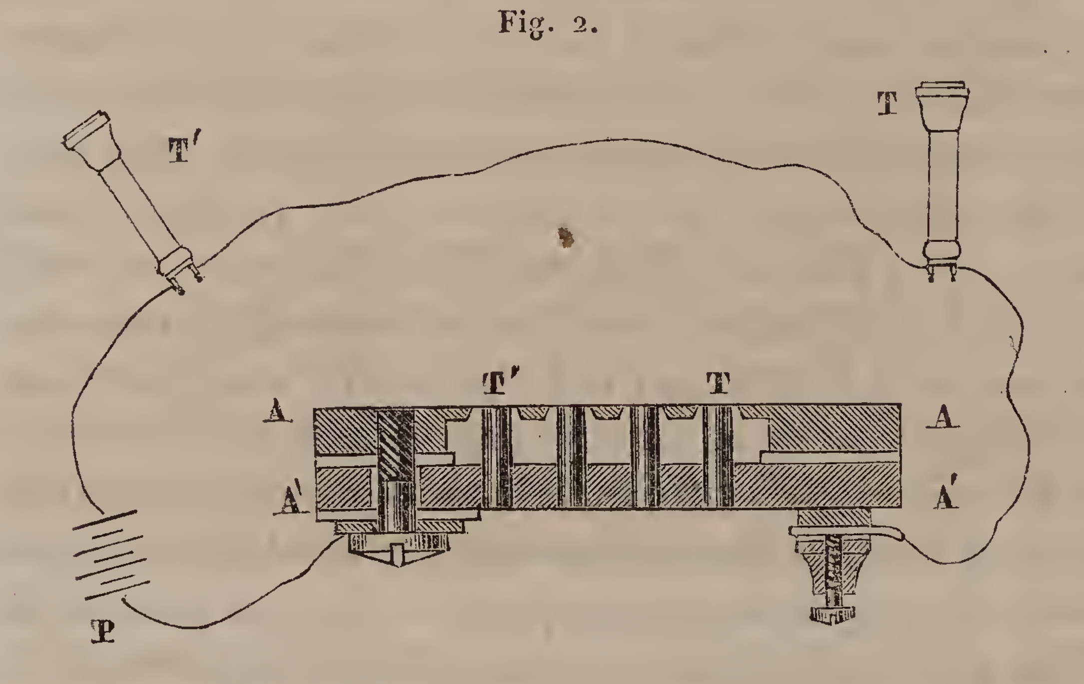
nombre immense d'éléments de sélénium de différentes formes. Le temps me manque pour vous en montrer plus de deux échantillons typiques, destinés à être employés, le

Fig. 1.



premier avec une lentille et le second avec un miroir concave. La *fig.* 1 représente le plan et la *fig.* 2 une section

Fig. 2.

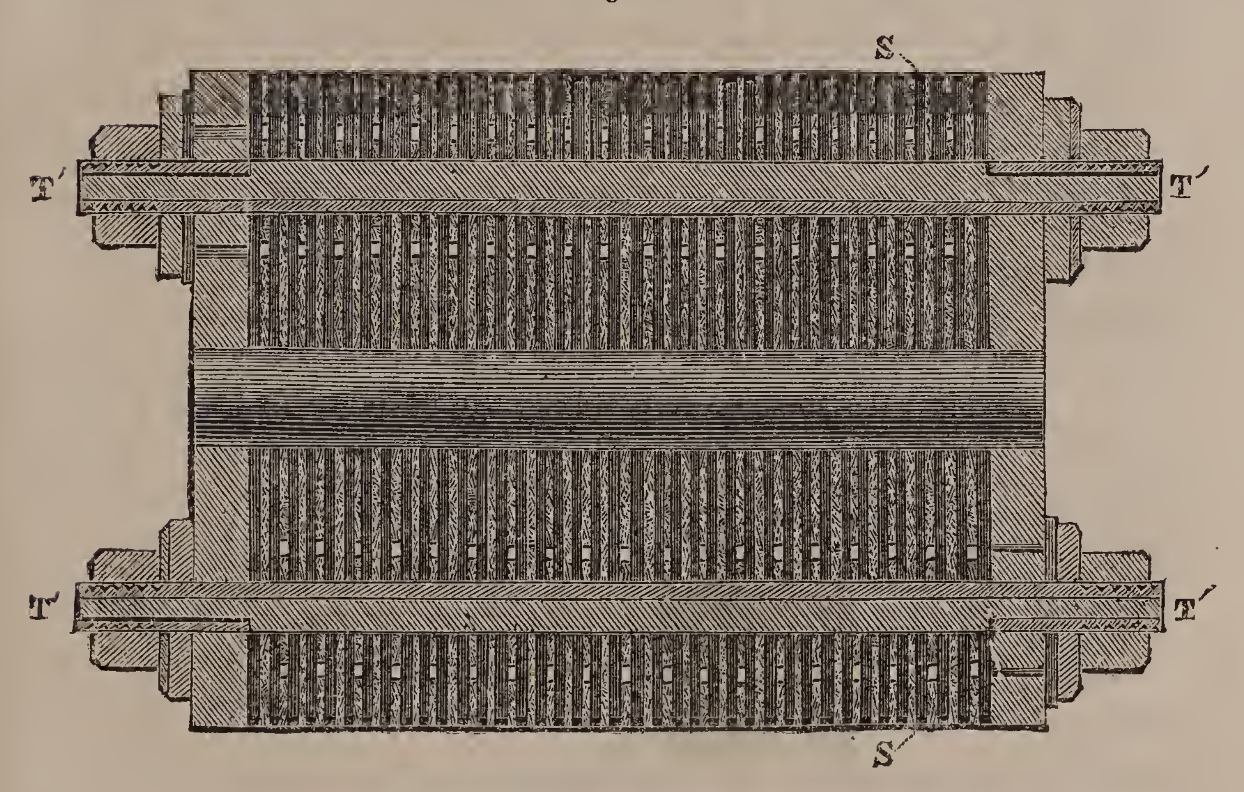


du premier élément. Il se compose de deux plaques de laiton isolées l'une de l'autre par une feuille de mica. La plaque supérieure est percée d'un grand nombre de petits

trous, et des chevilles de laiton fixées à la plaque inférieure passent par ces trous, de façon que leurs extrémités, sans toucher la plaque supérieure, affleurent à sa surface.

Les espaces annulaires entre les chevilles et la plaque sont pleins de sélénium. L'élément tout entier fait partie d'un circuit voltaïque, et l'on remarquera que le courant ne peut passer de la plaque aux chevilles sans traverser les anneaux du sélénium. On doit voir aussi que, à cause de la forme conique des ouvertures, les points de plus grande proximité entre les chevilles et la plaque se trouvent sur la surface supérieure. Comme l'effet produit par la lumière sur le sélénium est surtout une action de surface, cette disposition offre de grands avantages.

Fig. 3.

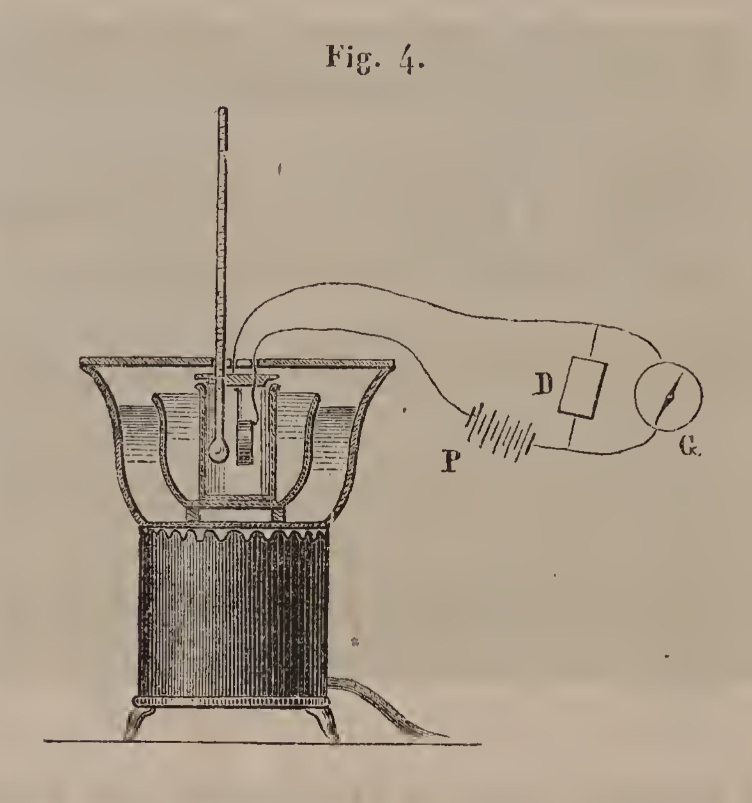


L'autre élément type, au lieu d'avoir une surface plane sur laquelle on puisse condenser la lumière avec une lentille, a une forme cylindrique qui permet de le placer au foyer d'un réflecteur parabolique, comme le montre la *fig.* 6. Cet élément se compose d'un grand nombre de disques de

laiton, séparés par des disques de mica d'un diamètre un peu plus petit (*fig.* 3). Les espaces entre les disques de laiton, sur la circonférence des plaques de mica, sont remplis de sélénium, et les disques de laiton communiquent métalliquement entre eux de deux en deux. Cette disposition équivaut, pour la pratique, à un grand nombre d'éléments annulaires de sélénium réunis en arc multiple.

Voici comment on applique le sélénium. On chauffe l'élément de laiton, et, quand il est assez chaud pour fondre le sélénium, on en frotte la surface avec un bâton de cette substance. Pour rendre le sélénium conducteur et sensible à l'action de la lumière, il faut ensuite le recuire. Voici la méthode que nous avons d'abord suivie pour cela. Nous avons mis le sélénium avec un thermomètre dans l'intérieur de la chambre à recuire cylindrique, que représente

Fig. 4.



la *fig.* 4. Cette chambre a été ensuite introduite dans un vase plein d'huile de lin, reposant sur des supports de verre dans un autre vase contenant aussi de l'huile de lin. Nous avons ensuite mis le tout sur un poêle à gaz et chauffé

jusqu'à environ 214° C., température de plus grande conductibilité du sélénium que nous employions. Après avoir maintenu cette température pendant près de vingt-quatre heures, nous avons enfermé les vases et leur contenu dans une caisse disposée de manière à ralentir beaucoup le rayonnement, et dans laquelle le sélénium mettait de quarante à soixante heures à revenir à la température de l'air ambiant. Pendant toute la durée de l'échauffement et du refroidissement du sélénium, nous l'avons fait traverser par le courant d'une pile puissante P, parce que nous pensons que le courant exerce une influence considérable en déterminant le tassement des molécules de sélénium et en les maintenant en position jusqu'à ce qu'elles soient immobilisées par la cristallisation. Nous introduisons dans le circuit un galvanomètre G, afin de constater les changements de conductibilité. (D est une boîte de dérivation.)

Dans le cours de nos expériences, nous avons plus tard découvert, pour préparer en quelques minutes le sélénium sensible, un procédé qui nous a dispensés de cette manipulation longue et ennuyeuse.

Maintenant nous chauffons simplement le sélénium sur une étuve à gaz, et nous en observons l'apparence. Quand le sélénium atteint une certaine température, sa belle surface polie se ternit et se recouvre d'un nuage assez semblable au léger voile d'humidité que la respiration dépose sur une glace. Cette apparence augmente, et l'on voit bientôt toute la surface à l'état métallique *granuleux* ou *cristallin*. On peut alors retirer l'élément de l'étuve et le refroidir de la manière que l'on trouve la plus commode. Quand on chauffe trop le sélénium cristallin, il fond.

Nos résultats les plus satisfaisants ont été obtenus en chauffant le sélénium jusqu'au point de cristallisation, comme nous venons de l'indiquer, et en continuant encore

à chauffer jusqu'à ce que des indices de fusion commencent à se manifester; alors nous éteignons immédiatement le gaz. Les parties du sélénium qui avaient fondu recristallisent aussitôt, et, lorsque le corps est refroidi, il est conducteur de l'électricité et en même temps très sensible à l'action de la lumière. Toute l'opération ne demande que quelques minutes.

Cette méthode n'a pas seulement l'avantage d'être expéditive; mais elle prouve aussi que quelques-unes des théories admises sur ce sujet sont erronées.

Les premiers expérimentateurs pensaient que le sélénium doit d'abord être fondu, puis refroidi avec une extrême lenteur; ceux qui les ont suivis s'accordent à croire que le maintien d'une température élevée en deçà du point de fusion et un refroidissement lent sont des conditions essentielles; enfin l'on croit généralement que la cristallisation n'a lieu que pendant le refroidissement.

Notre nouvelle méthode montre qu'il n'est pas nécessaire de fondre le sélénium, qu'on peut le rendre conducteur de l'électricité et sensible à l'action de la lumière sans le chauffer longtemps ni le refroidir lentement; enfin que la cristallisation s'opère pendant que l'on chauffe.

En supprimant la source de chaleur dès la première apparition de la pellicule terne dont nous avons parlé plus haut, nous avons pu observer au microscope des cristaux distincts et séparés, semblables à des flocons de neige grisâtres sur un fond rouge rubis. Lorsque nous supprimons la source de chaleur quand la cristallisatiou est plus avancée, nous distinguons au microscope des masses de ces cristaux disposés comme des colonnes de basalte détachées les unes des autres; puis, à une température encore plus élevée, on ne peut plus reconnaître les colonnes distinctes, et la masse entière ressemble à un poudingue métallique, avec un flocon séparé çà et là, comme une empreinte de fossile à la surface. Les cristaux de sélénium

qui se sont formés pendant le refroidissement lent présentent un aspect tout à fait différent et laissent voir des facettes distinctes.

Je vais maintenant expliquer les moyens par lesquels la voix peut agir sur un rayon de lumière.

TRANSMETTEURS PHOTOPHONIQUES.

Nous avons imaginé plus de cinquante formes d'appareils pour modifier un rayon de lumière de la manière voulue; mais il nous suffira d'en décrire quelques variétés typiques.

On peut, 1° soit exercer une action sur la source de lumière; 2° soit modifier un rayon constant sur quelque point de son parcours.

Pour la première méthode, nous avons imaginé diverses formes d'appareils fondés sur la capsule manométrique de Kœnig et faisant varier la pression du gaz qui alimente un bec, de telle sorte que la voix puisse faire vibrer la lumière.

Pour la seconde méthode, j'ai déjà décrit un genre d'appareil dans lequel la lumière est plus ou moins interceptée lorsqu'elle passe par des plaques percées de trous; mais il y a bien d'autres manières d'agir sur un rayon lumineux. On peut le polariser, puis le soumettre à des influences électriques ou magnétiques par les moyens qu'ont découverts Faraday et M. le Dr Kerr. Par exemple, on fera passer un rayon de lumière polarisé à travers une dissolution de bisulfure de carbone [1], contenue dans un vase de verre autour duquel s'enroule une hélice de fil conducteur isolé, parcourue par le courant ondulatoire d'électricité parti

---

[1] C'est M. Bertin qui a découvert cette propriété du sulfure de carbone (Thèse pour le doctorat, 1847, *Annales de Chimie et de Physique* 3e série, t. XXIII, p. 18; 1848).

d'un microphone ou d'un transmetteur téléphonique sur lequel agit la voix humaine. Le passage du rayon polarisé doit être intercepté en partie, par un prisme de Nicol, et la rotation variable du plan de polarisation laissera passer à travers le prisme une proportion plus ou moins grande de la lumière, ce qui donnera un rayon de lumière ondulatoire capable de produire la parole.

Au lieu de traverser un liquide, le rayon de lumière polarisé pourrait se réfléchir sur le pôle poli d'un électro-aimant en communication avec un transmetteur téléphonique.

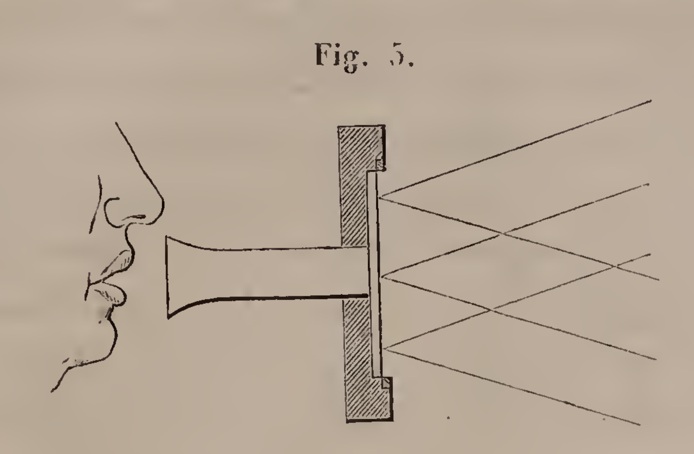
Une autre manière d'agir sur un rayon lumineux consiste à lui faire traverser une lentille à foyer variable formée de deux plaques de verre mince contenant entre elles un liquide transparent ou un gaz ([1]). Les vibrations de la voix se communiquent au gaz ou au liquide, et déterminent ainsi un changement vibratoire dans la convexité des surfaces de verre, avec un changement correspondant dans l'intensité de la lumière qui arrive sur le sélénium sensible.

Mais nous avons trouvé que l'appareil le plus simple pour produire l'effet désiré se compose d'un miroir plan de quelque substance flexible, par exemple, du mica ou du verre à objets microscopiques, tous deux argentés, vers le dos duquel la voix est dirigée, comme l'indique la *fig.* 5. La lumière réfléchie par un miroir de ce genre se met à vibrer comme le diaphragme lui-même. Dans son état normal, un faisceau de rayons parallèles tombant sur le miroir-diaphragme serait encore composé de rayons parallèles après avoir subi la réflexion; mais, sous l'influence

([1]) Je sais qu'une lentille construite d'après le même principe a été inventée en France par M. le Dr Cusco, et se trouve décrite dans un des derniers numéros de la *Nature*. *Voir* aussi le *Scientific American* du 28 août 1880, t. XLIII, p. 131. Il y a plusieurs mois que M. Tainter et moi nous nous servons d'une lentille de cette espèce pour nos expériences.

de la voix, le miroir devient alternativement convexe et concave, de sorte qu'il disperse et condense tour à tour la lumière. Lorsque le sélénium cristallin est exposé à l'ac-

Fig. 5.



tion du rayon ondulatoire réfléchi par un appareil de ce genre, le téléphone en communication avec le sélénium reproduit distinctement l'articulation de la personne qui parle derrière le miroir.

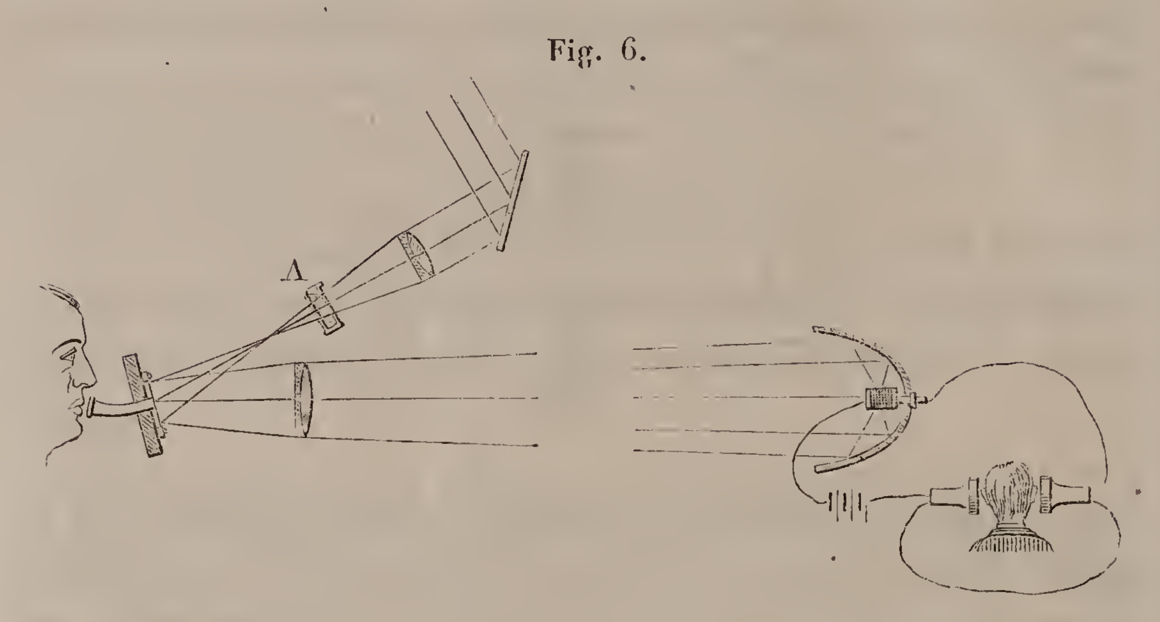
DISPOSITION DE L'APPAREIL.

Quand on dispose l'appareil pour reproduire le son à distance, on peut se servir d'une source lumineuse quelconque, pourvu qu'elle soit puissante ; mais, dans nos expériences, nous nous sommes servis surtout de la lumière du Soleil.

Pour cela il faut, avec une lentille, concentrer un grand faisceau de lumière sur le miroir-diaphragme, et, quand a été réfléchi, lui rendre son parallélisme au moyen d'une autre lentille. Le rayon arrive à une station éloignée sur un réflecteur parabolique, au foyer duquel se trouve un élément à sélénium sensible, en communication avec une pile et un téléphone. La *fig.* 6 représente l'ensemble de cette disposition. Il est bon de garantir le miroir de l'action de la chaleur en ne le mettant pas juste au foyer et en faisant passer le rayon à travers un écran d'alun A, comme l'indique la figure.

Nous avons fait avec cet appareil un grand nombre d'expériences dans lesquelles le transmetteur et le récepteur étaient trop loin l'un de l'autre pour que les sons fussent

Fig. 6.



entendus directement à travers l'atmosphère. Pour mieux faire comprendre notre manière d'opérer, je vais décrire une de ces expériences.

M. Tainter s'était chargé du transmetteur, placé au haut de l'école Franklin, à Washington, et le récepteur sensible était installé à une des fenêtres de mon laboratoire, n° 1325, rue L, à une distance de 213^{m}. En approchant le téléphone de mon oreille, j'entendis distinctement partir du récepteur éclairé les mots suivants : « Monsieur Bell, si vous entendez ce que je dis, venez à la fenêtre et agitez votre chapeau. »

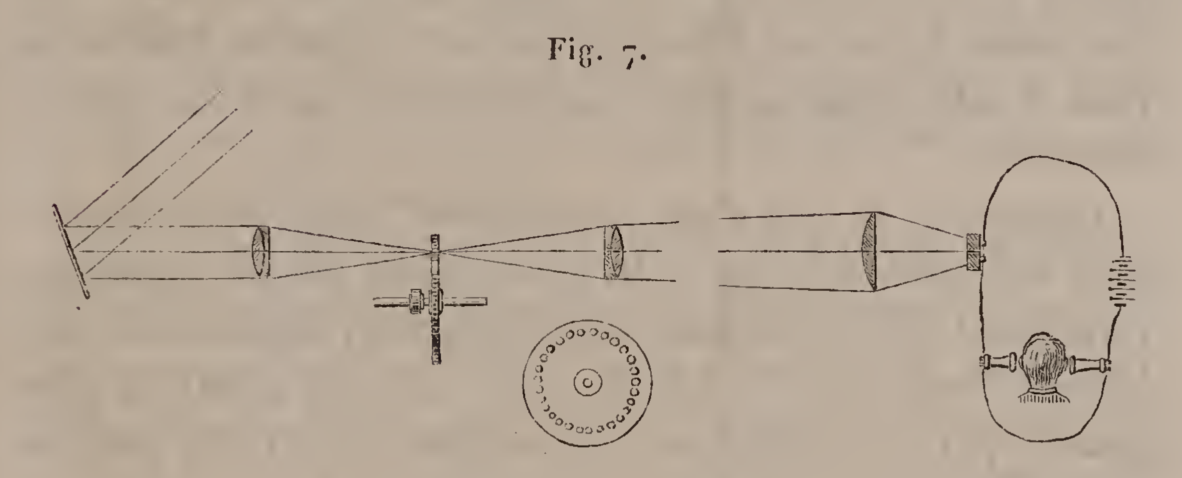
Lorsque l'expérience se fait dans un laboratoire, le transmetteur et le récepteur sont nécessairement à portée de la voix l'un de l'autre, et nous avons dû, à cause de cela, prolonger le circuit électrique en communication avec le récepteur à sélénium, de manière à mettre les téléphones dans une autre salle. Ces expériences nous ont prouvé que la parole peut être reproduite par la lumière oxyhydrique, et même par la flamme d'une lampe à kérosène (espèce de pétrole).

Les effets les plus sonores que donne la lumière s'obtien-

nent en interrompant rapidement le rayon. Un bon appareil d'interruption est un disque percé de trous (*fig.* 8), que l'on peut faire tourner rapidement. Le grand avantage que cette forme d'appareil présente pour les expériences, c'est que, à cause de son fonctionnement silencieux, on peut placer le récepteur tout près du disque, car il faut savoir que des sons musicaux sont émis par le récepteur quand aucun son n'a été produit au transmetteur, de sorte qu'un mouvement sans bruit produit un son. C'est ainsi que même la flamme d'une bougie a pu faire entendre des sons musicaux.

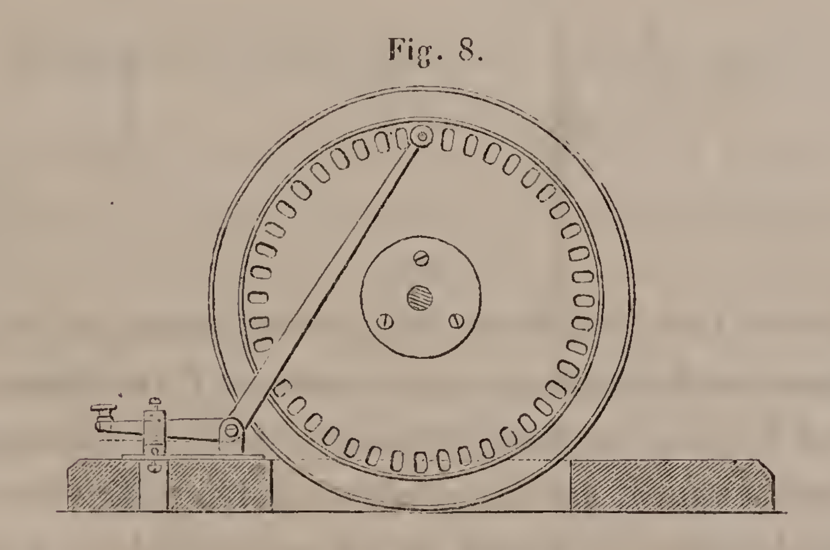
Lorsqu'on veut agir à distance, on peut disposer l'appareil comme le représente la *fig.* 7.

Fig. 7.



En mettant un écran opaque près du disque tournant, on peut intercepter entièrement le rayon lumineux par un

Fig. 8.



léger mouvement de la main et déterminer ainsi, à une station réceptrice éloignée, des signaux musicaux ana-

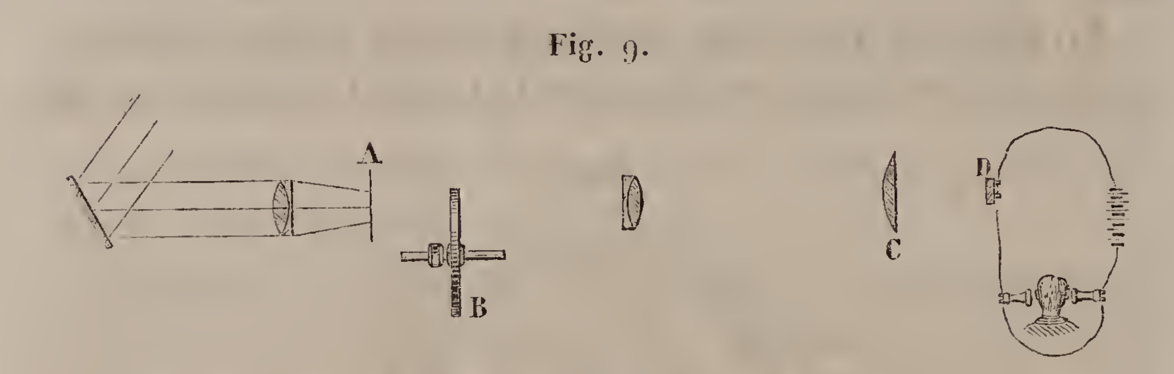
logues aux points et aux traits du système de Morse. La *fig.* 8 représente un écran de ce genre qui se manœuvre au moyen d'une touche semblable à celle du télégraphe de Morse, et qui a donné des résultats très satisfaisants.

EXPÉRIENCES FAITES POUR RECONNAÎTRE LA NATURE DES RAYONS QUI AGISSENT SUR LE SÉLÉNIUM.

Nous avons fait un certain nombre d'expériences pour reconnaître la nature des rayons qui agissent sur le sélénium. Pour y arriver, nous avons mis sur le trajet d'un rayon intermittent diverses substances absorbantes. M. le professeur Cross, de l'Institut technologique de Boston, a bien voulu nous prêter son concours pour ces expériences.

Lorsqu'on se sert d'une dissolution d'alun ou de bisulfure de carbone, la force du son produit par le rayon intermittent est très légèrement diminuée; mais une dissolution d'iode dans le bisulfure de carbone arrête la plus grande partie, mais non la totalité, de l'effet percep-

Fig. 9.



tible. Même une feuille en apparence opaque de caoutchouc durci ne l'arrête pas entièrement. Cette observation, qui a été faite pour la première fois à Washington par M. Tainter et moi, est si curieuse et si significative, que je crois devoir représenter ici tout l'appareil dont nous nous sommes servis pour étudier l'effet en question. (Voyez la *fig.* 9.)

Lorsqu'une feuille de caoutchouc durci (A) était placée comme l'indique la figure, la rotation du disque ou de la roue (B) interrompait ce qui était alors un rayon invisible, lequel parcourait une longueur de plusieurs mètres avant d'arriver à la lentille (C) qui le concentrait enfin sur l'élément à sélénium (D). Le téléphone en communication avec le sélénium rendait un son musical faible, mais parfaitement perceptible, que l'on pouvait interrompre à volonté en plaçant sa main sur le trajet du rayon invisible.

Il faut évidemment attendre de nouvelles expériences avant de faire des conjectures sur la nature de ces rayons invisibles ; mais il est difficile de croire que ce soient des rayons calorifiques, puisque l'effet se produit à travers deux feuilles de caoutchouc durci, entre lesquelles se trouve une dissolution d'alun saturée.

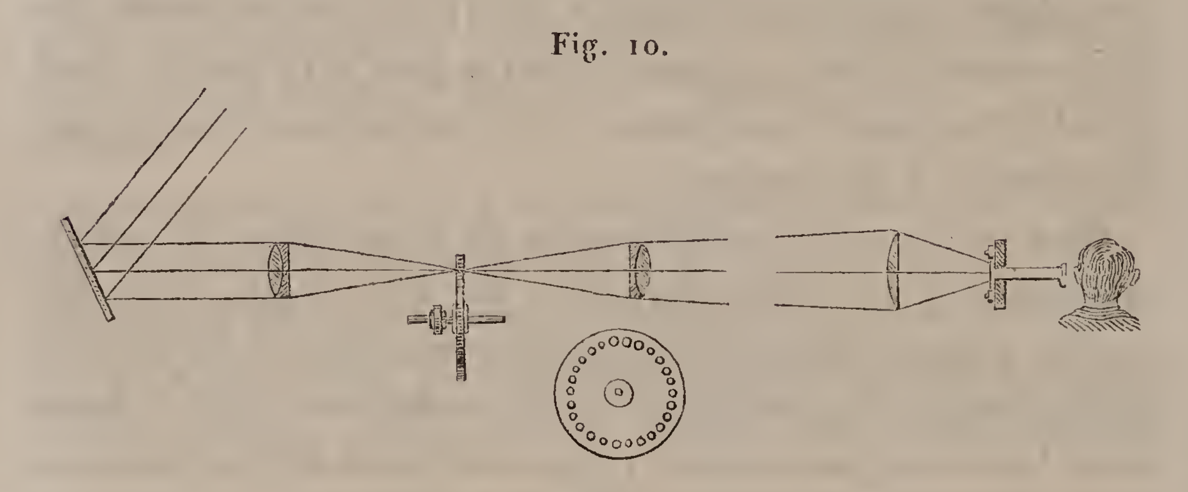
Bien que, comme nous venons de le montrer, les résultats dont il s'agit soient produits par des formes d'énergie radiante qui sont invisibles, nous avons donné le nom de *photophone* à l'appareil qui sert à produire et à reproduire ainsi les sons, parce qu'un rayon ordinaire de lumière contient les rayons qui sont réellement efficaces.

Récepteurs photophoniques non électriques.

On sait que la perturbation moléculaire produite dans une masse de fer par l'influence magnétique d'un courant électrique intermittent se traduit par un son que l'on peut percevoir en mettant l'oreille tout contre le fer ; ce fait nous a amenés à penser que la perturbation moléculaire produite dans le sélénium cristallin par l'action d'un rayon intermittent de lumière solaire devait pouvoir être perçue de la même manière, sans le secours du téléphone ou de la pile. Nous avons fait un grand nombre d'expériences

pour vérifier cette idée théorique, mais sans obtenir d'abord de résultats bien définis. L'anomalie présentée par l'écran de caoutchouc durci, dont nous avons parlé plus haut, nous donna l'idée d'écarter aussi cet écran, et l'expérience faite aussitôt fut couronnée d'un plein succès. J'appliquai contre mon oreille la feuille de caoutchouc durci, tandis qu'on y concentrait avec une lentille un rayon de lumière intermittent. J'entendis sur-le-champ un son musical distinct partir du caoutchouc. Pour rendre l'effet plus marqué, nous disposâmes le caoutchouc en diaphragme et nous en écoutâmes les vibrations à l'aide d'un cornet acoustique, comme le représente la *fig.* 10. L'expérience, ré-

Fig. 10.



pétée sur du sélénium cristallin à l'état de disque mince, donna un résultat semblable, mais moins marqué.

Nous essayâmes ensuite successivement des disques minces de toutes les autres substances que j'ai énumérées au début de cette conférence, et toutes, sauf le carbone et le verre mince, nous donnèrent des sons ([1]). Nous attribuons notre insuccès avec le carbone à l'épaisseur relative du disque dont nous nous sommes servis, et celui que nous a fait éprouver le verre, à sa transparence et à son peu d'épaisseur, car le même verre argenté rendait un son.

([1]) Nous avons depuis obtenu avec le carbone et le verre mince des sons parfaitement distincts.

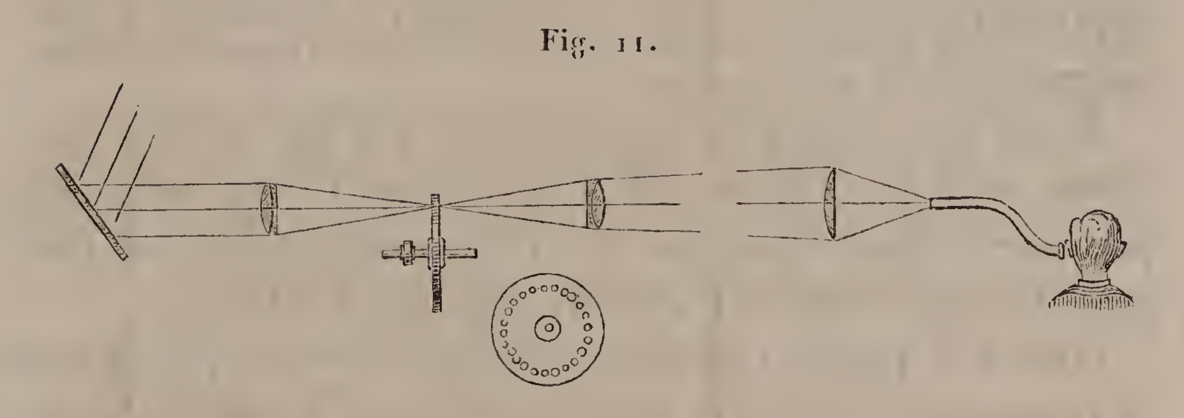
Nos expériences nous ont permis de constater ce fait intéressant et significatif que *dans des conditions semblables les substances différentes émettent des sons d'intensités différentes*.

Nous avons constaté que de toutes les substances sur lesquelles nous avons opéré, après l'antimoine et le zinc, c'est le caoutchouc durci qui donne les sons les plus forts ; celles qui donnent les sons les plus faibles sont le papier et le mica ([1]).

En résumé, nous nous croyons en droit de conclure que *l'action d'une lumière variable peut tirer des sons de tous les corps possibles, lorsque ceux-ci sont sous la forme de diaphragmes minces*

La raison pour laquelle les diaphragmes minces donnent plus facilement des sons que les masses épaisses des différents corps, c'est sans doute que la perturbation moléculaire produite par la lumière est surtout une action de surface et que, pour agir sur l'oreille, la vibration doit nécessairement

Fig. 11.



se propager à travers la masse de la substance. Cette considération nous a fait chercher à amener à l'oreille l'air qui est directement en contact avec la surface éclairée, en lançant le rayon de lumière sur l'intérieur d'un tube, et nous avons déjà obtenu ainsi des résultats assez satisfaisants. La *fig.* 11 représente l'appareil dont nous nous sommes servis

---

([1]) Il faut attendre d'autres expériences avant de présenter ces résultats comme définitifs.

pour cela. Un rayon de soleil intermittent, lancé dans un tube de caoutchouc vulcanisé ordinaire, de laiton ou de bois, nous a donné des sons très appréciables. Ces trois substances sont les seules dont nous eussions alors des tubes sous la main, et depuis nous n'avons pas eu occasion d'étendre nos expériences à d'autres corps [1].

CONCLUSION.

Je suis vraiment heureux d'avoir l'occasion de faire d'abord connaître mes recherches à une Société scientifique, car c'est des hommes de science que mes travaux des six dernières années ont reçu le premier et le plus bienveillant appui.

Je me souviens toujours avec reconnaissance des bienveillants encouragements que m'a donnés le regretté professeur Henry à un moment où le téléphone parlant n'existait encore qu'en théorie; c'est même surtout grâce à son approbation que le téléphone appartient maintenant au domaine des faits accomplis.

Je ne puis non plus trop insister sur les services que m'ont rendus ici même M. le professeur Cross, dans mes premières expériences sur les vibrations sonores, et tout près d'ici mon éminent ami M. Clarence J. Blake.

Quand le public refusait encore de croire à la possibilité de transmettre la parole par l'électricité, l'Académie américaine des Arts et des Sciences, la Société de Physique de Washington et l'Institut Essex de Salem ont reconnu la

---

(1) Depuis lors nous avons expérimenté avec succès sur des tubes de caoutchouc durci, et nous avons même réussi à produire la sensation d'un son musical en projetant dans l'oreille elle-même le rayon lumineux intermittent. Cette dernière expérience avait été faite bien des fois sans succès par mes amis et moi avant que nous eussions découvert la position dans laquelle il faut mettre l'oreille.

réalité des résultats auxquels j'étais arrivé et m'ont honoré de leurs félicitations.

L'intérêt du public a, je le crois, été d'abord éveillé par le jugement des savants éminents devant lesquels le téléphone parlant a été montré pour la première fois à Philadelphie, et par le discours que sir William Thomson a prononcé devant l'Association britannique pour l'avancement des Sciences.

Plus tard, quand les télégraphistes pratiques eux-mêmes considéraient encore le téléphone comme un simple jouet, plusieurs hommes de science, MM. John Peirce, E.-W. Blake, Channing, Clarke et Edsin-S. Jones, de Providence, dans le Rhode Island, ont entrepris une série d'expériences pour m'aider à faire du téléphone un instrument pratique, et ils ont bien voulu me communiquer de temps à autre les résultats de leurs expériences avec une générosité que je n'oublierai jamais.

Ce n'est pas seulement un plaisir, mais c'est aussi un devoir pour moi de rappeler ces faits et de les répéter, parce qu'ils réfutent d'une manière éclatante tout ce que l'on dit si souvent du mauvais vouloir avec lequel les hommes de science accueillent les nouveautés sans appui, et de la jalousie qu'ils montrent pour les inventeurs inconnus qui osent pénétrer dans le cercle magique de la Science.

J'ai l'espoir que la faveur qu'on a bien voulu montrer au téléphone sera étendue aussi au photophone.

Note additionnelle. — Trois jours après que cette Communication avait été faite au Congrès de Boston, j'ai reçu du Gouvernement français l'avis officiel que le prix Volta m'avait été décerné.

Je m'empresse de profiter de l'hospitalité que me donnent ici les *Annales de Chimie et de Physique*, pour exprimer à l'Académie des Sciences, au Ministre de l'Instruction publique et à la France en général, combien j'ai

ressenti l'honneur qui m'était fait lorsque je me suis vu attribuer une si haute récompense.

Légende explicative des figures du Mémoire de M. Bell.

Les *fig.* 2 et 3, qui représentent les deux formes de l'élément de sélénium, seront expliquées plus tard dans un article spécial.

La *fig.* 6 représente l'expérience du photophone parlant. Le faisceau solaire est d'abord réfléchi dans la direction du miroir diaphragme, sur lequel il est concentré à l'aide d'une première lentille achromatique : une cuve d'alun A le refroidit, si cela est nécessaire. Le miroir diaphragme le réfléchit ensuite sur un réflecteur parabolique, à travers une seconde lentille achromatique qui diminue la divergence des rayons. Tous ces rayons viennent enfin se couper sur l'axe du réflecteur, où ils rencontrent l'élément de sélénium indiqué dans la *fig.* 3, qui forme un cylindre d'environ $0^{m},10$ de long sur $0^{m},03$ de diamètre. Les pôles de cet élément sont attachés à une pile qui porte également deux téléphones à fil fin. On entend avec ces téléphones les paroles prononcées derrière le miroir-diaphragme.

La *fig.* 7 représente le téléphone chantant. Les rayons lumineux sont concentrés par une lentille achromatique sur les trous de la syrène représentée *fig.* 8. Ils sont recueillis ensuite par un système de deux lentilles qui les fait converger sur l'élément plat de sélénium indiqué dans la *fig.* 2.

Dans la *fig.* 9 la disposition de l'expérience est la même; mais les rayons lumineux sont arrêtés en A par une lame d'ébonite.

Dans les *fig.* 10 et 11 le sélénium est supprimé : le son est directement perçu par un cornet acoustique fermé par une lame mince (*fig.* 10); cette lame est supprimée dans la *fig.* 11.

RECHERCHE DU FERMENT ALCOOLIQUE SOLUBLE;

PAR M. DENYS COCHIN.

Les ferments ont été très justement distingués en deux classes, celle des ferments chimiques solubles et celle des ferments figurés. Il était naturel de se demander à quelle classe appartient l'agent de la fermentation alcoolique, et

la discussion soulevée à propos de cette intéressante question n'est pas close. J'ai essayé l'année dernière d'apporter mon contingent, en montrant que la levûre cultivée dans un milieu non sucré, où le ferment alcoolique soluble ne pourrait se dépenser s'il était produit, ne sécrète aucun ferment de cette nature. J'ai entrepris cette année de chercher le ferment soluble en pleine fermentation.

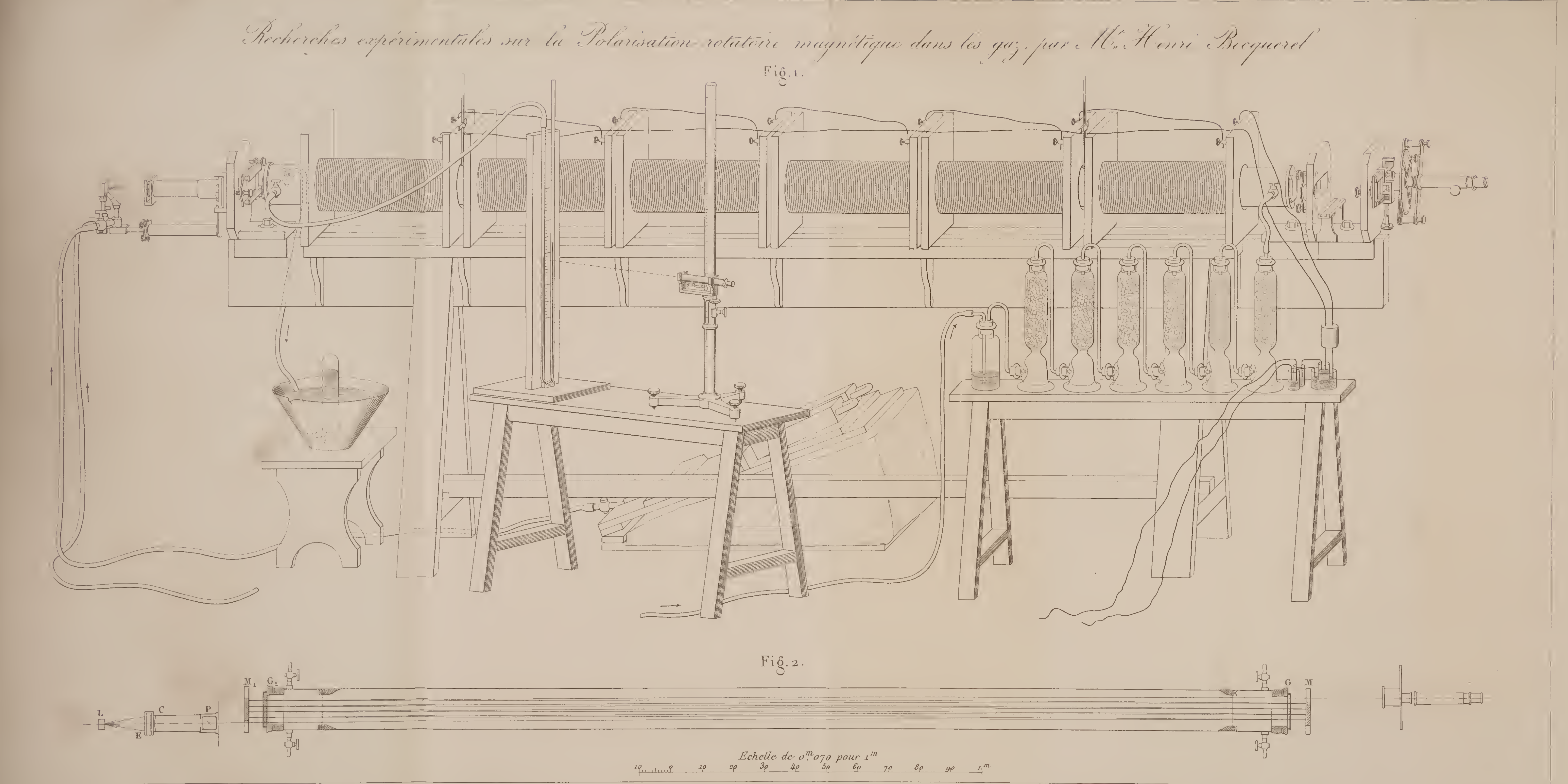
M. Berthelot a signalé la difficulté d'une telle recherche. Il est possible que le ferment soluble ne se produise jamais en excès et qu'il se dépense au fur et à mesure de son action. L'expérience suivante prouve que, si ce ferment est formé, il est tout aussitôt décomposé, et que, si la levûre n'agit sur le sucre que par intermédiaire, il faut que la production et la destruction de cet intermédiaire soient absolument simultanées. On pourra dès lors se demander s'il y a grande différence entre une action directe et une action accomplie au moyen d'un intermédiaire, qui dans le même instant est produit, mis en œuvre et décomposé.

Une fermentation mise en train le 14 février était très active le 16 au matin : la mousse débordait et retombait le long du col du ballon. On avait employé 500^{cc} d'eau de levûre, 40^{gr} de glucose et 8^{gr} de levûre. Le tout fut brusquement versé dans un grand vase à fond plat, enveloppé d'un mélange de neige et de sel marin, ce qui a presque subitement arrêté la fermentation. Le sucre fut dosé au moyen de la liqueur de Fehling ; il fallut 7^{cc},6 pour réduire 10^{cc}, ce qui, d'après le titre de la liqueur employée, indiquait 1,12 pour 100 de sucre. Le liquide fut, au bout d'une heure, filtré sur un filtre de papier et débarrassé de la plus grande partie de la levûre ; puis une seconde filtration eut lieu au moyen d'un filtre de plâtre, avec aspiration de la pompe à mercure. La première filtration se fit dehors, à une température de 4° ou 5°. La seconde eut lieu au laboratoire ; mais on eut la précaution de maintenir la température au-dessous de 5° en plongeant tout

l'appareil à filtrer dans de l'eau où l'on jetait de temps en temps des morceaux de glace. Dans ces conditions, la fermentation ne put recommencer tandis qu'on séparait le liquide du ferment. Le sucre fut dosé de nouveau : on trouva 7,7 pour 10^{cc} de la liqueur de Fehling. L'alcool fut dosé aussi au moyen du compte-gouttes de M. Duclaux. Le liquide avait été distillé à moitié, et la partie distillée portée au double du volume primitif. A 18° on eut 114 gouttes, ce qui indiquait environ 3 pour 100 d'alcool.

Enfin, la principale partie du liquide filtré fut laissée trois jours à l'étuve, dans un tube fermé à la lampe. Quand on ouvrit le tube, aucun dégagement de gaz n'eut lieu. Un dernier dosage du sucre et de l'alcool, accompli dans les mêmes conditions, donna $7^{cc},6$ pour 10^{cc} de la liqueur de Fehling et 114 gouttes à l'alcoomètre Duclaux. Les quantités de sucre et d'alcool étaient donc restées très sensiblement les mêmes, ce qui prouve que la fermentation, la formation de l'alcool n'avaient pas continué depuis qu'on avait séparé le ferment vivant. Bien entendu, après la séparation de la levûre par le filtre de plâtre, on avait évité soigneusement la rencontre de tout organisme nouveau, et le liquide filtré avait été mis à l'étuve dans un état de pureté absolue, qu'il y garda jusqu'au moment des derniers dosages.

La conclusion ne paraît pas douteuse. Qu'on vienne à suspendre une fermentation très active, qu'on éloigne toute trace de levûre, et le liquide ne contiendra plus de substance propre à faire naître, dans les meilleures conditions de température, la plus faible proportion d'alcool.



Legay, Imp., 1. rue de la Bucherie. Paris. Gauthier-Villars, Editeur. Paris. Gravé par Blanadet

SUR LES ACIDES AMIDÉS DE L'ACIDE ISOOXYVALÉRIQUE;

PAR M. E. DUVILLIER,
Docteur ès sciences physiques,
Maître de Conférences de Chimie à la Faculté des Sciences de Lille.

On ne connaît jusqu'à présent qu'un acide amidé dérivé de l'acide isovalérique : cet acide est la butalanine ou acide amidoisovalérique.

La butalanine a été découverte par Gorup-Besanez [1], en même temps que la leucine, dans le pancréas et la rate de bœuf. Il éprouva beaucoup de difficultés à séparer la butalanine de la leucine, mais il put cependant constater que la butalanine pouvait cristalliser et donner des combinaisons cristallisées avec les acides.

Clark et Fittig [2] obtinrent l'acide amidoisovalérique en traitant en vase clos à 100°, pendant vingt-quatre heures, l'acide bromoisovalérique par une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, portant ensuite à l'ébullition le produit de la réaction, additionné d'hydrate de plomb pour décomposer le bromhydrate d'ammoniaque formé, puis traitant par l'hydrogène sulfuré pour enlever un peu de plomb dissous, et finalement faisant cristalliser. Ils firent ensuite une étude approfondie des combinaisons de cet acide amidé avec les acides et les oxydes.

M. Cahours [3] avait annoncé, avant le travail de Clark et Fittig, qu'il avait obtenu un corps doué des propriétés des acides amidés en traitant l'acide bromoisovalérique par une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXXVIII, p. 1; 1856.

(2) *Ibid.*, t. CXXXIX, p. 199; 1866.

(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 506; 1862.

Enfin Schlebusche [1] a obtenu l'acide amidoisovalérique en chauffant à 120° une solution alcoolique d'ammoniaque avec de l'acide chlorovalérique.

Je me suis proposé de chercher à obtenir d'autres acides amidés de l'acide isooxyvalérique à l'aide de l'acide bromoisovalérique et des ammoniaques composées, comme je l'avais fait précédemment pour les acides amidés de l'acide α-oxybutyrique. Dans ce qui va suivre, je décrirai les acides méthylamidoisovalérique, éthylamidoisovalérique, phénylamidoisovalérique et leurs dérivés.

I. — Acide méthylamidoisovalérique et ses dérivés.

Acide méthylamidoisovalérique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH,(AzH,CH^3) - CO,OH.$$

Pour obtenir l'acide méthylamidoisovalérique, on ajoute lentement à une solution refroidie, aqueuse et concentrée de monométhylamine pure (2^{mol} à 3^{mol}) de l'acide bromoisovalérique (1^{mol}). La réaction qui se produit donne naissance à un fort dégagement de chaleur; aussi doit-on refroidir avec soin le mélange, afin d'éviter une perte de méthylamine. Il se forme de l'acide méthylamidoisovalérique et du bromhydrate de méthylamine, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH,Br - CO,OH}_{\text{Acide bromoisovalérique.}} + \underbrace{2(AzH^2,CH^3)}_{\text{Méthylamine.}}$$

$$= \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH,(AzH,CH^3) - CO,OH}_{\text{Acide méthylamidoisovalérique.}} + \underbrace{AzH^2,CH^3,HBr.}_{\text{Bromhydrate de méthylamine.}}$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXXI, p. 322; 1867.

Pour terminer la réaction, on chauffe le mélange à 100° en vase clos pendant huit heures environ. La réaction terminée, on traite le produit par un excès de baryte caustique en solution, de manière à décomposer le bromhydrate de méthylamine formé, et l'on fait bouillir tant qu'il se dégage de la méthylamine. On précipite ensuite exactement la baryte par l'acide sulfurique faible, et l'on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; par refroidissement elle ne cristallise pas. Le sirop obtenu, essentiellement formé de bromhydrate d'acide méthylamidoisovalérique, est additionné d'eau, puis traité à une douce chaleur par du carbonate d'argent en léger excès. Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on filtre pour séparer le bromure d'argent, et dans la liqueur on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever une petite quantité d'argent dissous; on filtre de nouveau, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et formation d'une pellicule à la surface du liquide. Par refroidissement on obtient une masse pâteuse cristalline qu'on reprend par l'alcool ordinaire bouillant; par refroidissement il se dépose un corps cristallin qu'on sépare par pression. Les eaux mères alcooliques, par concentration, fournissent une nouvelle cristallisation; finalement, on ajoute aux dernières eaux mères quatre à cinq fois leur volume d'éther, qui précipite l'acide méthylamidoisovalérique qu'elles renfermaient encore, l'acide méthylamidoisovalérique étant insoluble dans l'éther. Les différents dépôts d'acide méthylamidoisovalérique sont alors repris par l'alcool bouillant. Après quelques cristallisations dans l'alcool, on obtient un produit parfaitement pur.

Ce corps, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},445$ fournirent, par la combustion, $0^{gr},408$ d'eau et $0^{gr},889$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},667$ fournirent 61^{cc} d'azote à $11°$ et sous la pression de 753^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide méthylamidoisovalérique.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^6........	54,96	54,48	»
H^{13}.......	9,92	10,18	»
Az........	10,69	»	10,78
O^2........	24,13	»	»
	100,00		

L'acide méthylamidoisovalérique s'obtient par cristallisation dans l'alcool, sous la forme d'une poudre cristalline d'un blanc éclatant, très légère. Cet acide est très soluble dans l'eau, modérément soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup moins dans l'alcool froid; il est insoluble dans l'éther. Il est neutre au tournesol. Sa saveur est faiblement sucrée. La solution aqueuse de cet acide ne trouble ni le nitrate d'argent ni le nitrate mercureux; ces sels, même à l'ébullition, ne sont pas réduits. Cet acide peut être chauffé à 120° sans s'altérer; mais, fortement chauffé, il se sublime sans fondre et sans noircir, en s'altérant cependant et en dégageant une odeur ammoniacale.

Chlorhydrate d'acide méthylamidoisovalérique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH, (AzH, CH^3) - CO, OH, HCl.$$

Le chlorhydrate d'acide méthylamidoisovalérique s'obtient en dissolvant l'acide méthylamidoisovalérique dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu, évaporant à une douce chaleur et abandonnant longtemps dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient un sirop épais,

qui finit à la longue par cristalliser en se prenant en masse. Ce chlorhydrate est très soluble dans l'eau; il est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Chloroplatinate d'acide méthylamidoisovalérique

$$\left[\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH,(AzH,CH^3)-CO,OH,HCl\right]^2, PtCl^4.$$

Lorsqu'on ajoute un excès de chlorure de platine dissous à une solution de chlorhydrate d'acide méthylamidoisovalérique, qu'on évapore à une douce température et qu'on abandonne la liqueur sirupeuse dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, il ne se forme pas de cristaux, même après un mois d'abandon au-dessus de l'acide sulfurique. Ce sel semble être incristallisable.

Chloroaurate d'acide méthylamidoisovalérique

$$\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH,(AzH,CH^3)-CO,OH,HCl,AuCl^3+H^2O.$$

Le chloroaurate d'acide méthylamidoisovalérique s'obtient en mélangeant, en quantités convenables, des solutions concentrées de chlorure d'or et de chlorhydrate d'acide méthylamidoisovalérique, et évaporant lentement dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi des cristaux volumineux transparents, bien formés, d'un beau jaune d'or. Ces cristaux sont inaltérables à l'air. Ce sont des prismes courts, modifiés aux sommets; ils paraissent, à première vue, appartenir au système orthorhombique.

Ce sel est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On peut le chauffer entre 100° et 105° sans l'altérer; mais, à une température plus élevée, il brunit et s'altère.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},7095$ de ce sel cristallisé perdirent entre 100° et 105° $0^{gr},027$, ce qui correspond à une perte de 3,80 pour 100 d'eau; la théorie exige, pour un sel renfermant 1^{mol} d'eau de cristallisation, une perte de 3,68 pour 100; en outre, le résidu soumis à l'incinération donna $0^{gr},2875$ d'or métallique.

Ces nombres conduisent à la composition du chloroaurate d'acide méthylamidoisovalérique :

	Calculé.	Trouvé.
1 H^2O..........	3,68	3,80
Au.............	40,29	40,52

Sulfate d'acide méthylamidoisovalérique

$$\left[\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH,(AzH,CH^3)-CO,OH\right]^2,SO^4H^2$$

On obtient le sulfate d'acide méthylamidoisovalérique en dissolvant 2^{mol} d'acide méthylamidoisovalérique dans 1^{mol} d'acide sulfurique faible et évaporant à une douce chaleur. On obtient ainsi un sirop qui, par le refroidissement, donne naissance à une masse cristalline ayant l'aspect et la consistance du miel. Cette masse, sous le microscope, se montre formée par un grand nombre de cristaux prismatiques. Ce sulfate est excessivement soluble dans l'eau. Il est également fort soluble dans l'alcool absolu, mais moins que dans l'eau; il se dépose de sa solution alcoolique sous la forme d'une poudre cristalline.

Méthylamidoisovalérate cuivrique

$$\left[\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH,(AzH,CH^3)-CO,O\right]^2Cu.$$

Le méthylamidoisovalérate de cuivre s'obtient en faisant digérer à une douce chaleur une solution aqueuse d'acide

méthylamidoisovalérique avec un excès de carbonate de cuivre précipité. La liqueur prend immédiatement la belle teinte bleue que prennent sous l'action de l'ammoniaque les solutions des sels de cuivre. Après quelque temps on filtre pour séparer l'excès de carbonate de cuivre et on évapore au bain-marie. On obtient ainsi une masse cristalline. Cette masse, reprise par de l'alcool ordinaire dans le but d'obtenir le sel cristallisé, se dissout très facilement ; la solution alcoolique, évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ne fournit pas de cristaux, mais se dessèche en une masse d'un beau bleu foncé, d'un aspect résineux.

II. — Acide éthylamidoisovalérique et ses dérivés.

Acide éthylamidoisovalérique

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH-CH,(AzH,C^2H^5)-CO,OH.$$

On prépare l'acide éthylamidoisovalérique comme son homologue, l'acide méthylamidoisovalérique, en faisant réagir l'acide bromoisovalérique sur l'éthylamine : il se forme du bromhydrate d'éthylamine et de l'acide éthylamidoisovalérique. Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH-CH,Br-CO,OH}_{\text{Acide bromoisovalérique.}} + \underbrace{2(AzH^2,C^2H^5)}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH-CH,(AzH,C^2H^5)-CO,OH}_{\text{Acide éthylamidoisovalérique.}} + \underbrace{AzH^2,C^2H^5,HBr.}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}$$

Cette opération se fait de la manière suivante. On ajoute lentement à une solution refroidie, aqueuse, et très concentrée de monoéthylamine, renfermant de 2^{mol} à 3^{mol} de cette base, de l'acide bromoisovalérique (1^{mol}) : il se produit un dégagement de chaleur, et le mélange peut entrer de lui-même en ébullition si l'on ajoute l'acide bromé trop rapidement. On termine ensuite la réaction en chauffant le mélange à 100° en vase clos pendant huit heures environ. La réaction terminée, on additionne le mélange d'un excès de baryte caustique en solution et on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'éthylamine. On précipite ensuite la baryte exactement par de l'acide sulfurique faible, on filtre et on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop obtenu est très acide ; il est formé principalement par du bromhydrate d'acide éthylamidoisovalérique ; on l'étend de beaucoup d'eau et on le traite par du carbonate d'argent en léger excès : il se forme du bromure d'argent, et l'acide éthylamidoisovalérique est mis en liberté. Lorsque la liqueur ne précipite plus par le nitrate d'argent, on sépare par le filtre le bromure d'argent et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, afin d'en séparer une petite quantité d'argent dissous ; on filtre de nouveau et on évapore au bain-marie jusqu'à sec. Le produit obtenu est traité à l'ébullition par de l'alcool ordinaire ; par refroidissement, il se dépose un corps blanc cristallin qu'on sépare par pression. Les eaux mères alcooliques, après concentration, fournissent une nouvelle cristallisation de ce corps ; finalement, on ajoute aux dernières eaux mères quatre à cinq fois leur volume d'éther qui précipite l'acide amidé qu'elles contenaient encore, l'acide éthylamidoisovalérique étant insoluble dans l'éther. Les différents dépôts d'acide éthylamidoisovalérique sont alors repris par l'alcool bouillant. Après quelques cristallisations dans l'alcool, on obtient un produit parfaitement pur.

Ce corps, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

I. 0^{gr}, 540 de ce corps, séchés à 110°, fournirent 45^{cc} d'azote à 12° et sous la pression de 754^{mm}, 5.

II. 0^{gr}, 258 fournirent 0^{gr}, 251 d'eau et 0^{gr}, 5445 d'acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide éthylamidoisovalérique :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^7	57,93	»	57,56
H^{15}	10,34	»	10,81
Az	9,66	9,81	»
O^2	22,07	»	»
	100,00		

L'acide éthylamidoisovalérique s'obtient par cristallisation dans l'alcool sous la forme d'une poudre blanche cristalline qui, sous le microscope, se montre formée de très fines aiguilles groupées. Cet acide est très soluble dans l'eau ; il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. L'acide éthylamidoisovalérique est beaucoup moins soluble dans l'eau et l'alcool que les acides méthylamido-α-butyrique, éthylamido-α-butyrique et méthylamidoisovalérique. Il est neutre au tournesol. Sa saveur est à peine sucrée. La solution de cet acide ne réduit pas le nitrate d'argent, même à l'ébullition. Il est sans action à froid sur le nitrate mercureux, mais il réduit faiblement ce sel à l'ébullition. Il peut être chauffé à 110° sans s'altérer ; mais, fortement chauffé, il se volatilise sans fondre et sans noircir, en s'altérant légèrement et en dégageant des vapeurs ammoniacales.

Chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH-CH,(AzH,C^2H^5)-CO,OH,HCl.$$

Le chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique s'obtient en dissolvant cet acide amidé dans un léger excès d'acide chlorhydrique étendu, évaporant à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse et abandonnant le sirop dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique se dépose en cristaux mal formés. Il est excessivement soluble dans l'eau; il est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Ce chlorhydrate n'est pas déliquescent. Il peut être chauffé à 110° sans s'altérer; chauffé plus fortement, il fond en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr}, 328$ fournirent $0^{gr}, 265$ de chlorure d'argent.

II. $0^{gr}, 585$ fournirent 38^{cc} d'azote à la température de 12° et sous la pression de $758^{mm}, 5$.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
Cl..........	19,56	19,83	»
Az..........	7,71	»	7,69

Chloroplatinate d'acide éthylamidoisovalérique

$$\left[\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH-CH,(AzH,C^2H^5)-CO,OH,HCl\right]^2, PtCl^4.$$

Lorsqu'on ajoute un excès de chlorure de platine à une solution de chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique,

qu'on évapore à une douce chaleur et qu'on abandonne la liqueur sirupeuse dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, elle finit par se prendre en une masse solide mamelonnée; cette masse, traitée par l'alcool éthéré, se dissout complètement. Cependant je pense qu'en opérant sur une quantité notable de substance on parviendrait à obtenir des cristaux.

Chloroaurate d'acide éthylamidoisovalérique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH,(AzH, C^2H^5) - CO, OH, HCl, AuCl^3.$$

Pour obtenir le chloroaurate d'acide éthylamidoisovalérique, on ajoute à une solution de chlorhydrate d'acide éthylamidoisovalérique une solution de chlorure d'or en léger excès et on évapore dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Après un temps assez long, le mélange se dessèche en une masse cristalline. Cette masse de chloroaurate d'acide éthylamidoisovalérique est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Sulfate d'acide éthylamidoisovalérique

$$\left[\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH,(AzH, C^2H^5) - CO, OH\right]^2, SO^4H^2.$$

Le sulfate d'acide éthylamidoisovalérique s'obtient en dissolvant à une douce température de l'acide éthylamidoisovalérique (2^{mol}) dans de l'acide sulfurique étendu (1^{mol}) et évaporant la solution au bain-marie. On obtient ainsi une masse cristalline qu'on reprend par l'alcool ordinaire bouillant. Par refroidissement, le sulfate d'acide éthylamidoisovalérique se dépose en petits cristaux tapissant le vase. Ce sel est peu soluble dans l'alcool.

Éthylamidoisovalérate de cuivre

$$\left[\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle CH-CH,(AzH,C^2H^5)-CO,O\Big]^2,Cu.$$

On obtient l'éthylamidoisovalérate de cuivre en faisant digérer à une douce température une solution d'acide éthylamidoisovalérique avec un léger excès de carbonate de cuivre précipité. La liqueur prend immédiatement la couleur bleue que prennent les solutions des sels de cuivre traités par l'ammoniaque. Après quelque temps on filtre pour séparer l'excès de carbonate de cuivre, et l'on évapore presque à sec. On obtient ainsi une masse cristalline d'un bleu violacé. Cette masse, reprise par de l'alcool bouillant, se dissout facilement en donnant une liqueur violette. Cette solution, évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, fournit une masse cristalline violette.

Soumis à l'analyse, ce sel, après dessiccation à 120°, fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},4615$ de ce sel ont fourni $0^{gr},803$ d'acide carbonique et $0^{gr},336$ d'eau.

II. $0^{gr},420$ ont fourni $29^{cc},5$ d'azote à 15° et sous la pression de 768^{mm}.

III. $0^{gr},320$ ont fourni, par l'incinération et l'oxydation, $0^{gr},075$ d'oxyde de cuivre.

Ces nombres conduisent à la composition de l'éthylamidoisovalérate de cuivre :

		Trouvé.		
	Calculé.	I.	II.	III.
C^{14}........	47,81	47,54	»	»
H^{18}........	7,97	8,08	»	»
Az^2........	7,97	»	8,18	»
Cu........	18,04	»	»	18,72
O^4........	18,21	»	»	»
	100,00			

III. — Acide phénylamidoisovalérique et ses dérivés.

Acide phénylamidoisovalérique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH, (AzH, C^6H^5) - CO, OH.$$

Pour obtenir l'acide phénylamidoisovalérique, on fait réagir l'acide bromoisovalérique sur l'aniline : il se forme de l'acide phénylamidoisovalérique et du bromhydrate d'aniline. Cette réaction est exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH, Br - CO, OH}_{\text{Acide bromoisovalérique.}} + \underbrace{2 (AzH^2, C^6H^5)}_{\text{Aniline.}}$$

$$= \underbrace{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH, (AzH, C^6H^5) - CO, OH}_{\text{Acide phénylamidoisovalérique.}} + \underbrace{AzH^2 - C^6H^5, HBr.}_{\text{Bromhydrate d'aniline.}}$$

Pour effectuer cette opération, on dissout 2^{mol} d'aniline dans environ le même poids d'éther sec, puis on ajoute par petites portions 1^{mol} d'acide bromoisovalérique : la réaction se fait immédiatement, en produisant une légère élévation de température. On distille ensuite l'éther au bain-marie, puis on termine la réaction en maintenant pendant deux heures environ la masse à une température de 130°, à l'aide d'un bain d'huile. Après refroidissement, on traite le produit de la réaction par environ son poids d'eau chaude, qui dissout le bromhydrate d'aniline, corps très soluble dans l'eau, et laisse une masse visqueuse insoluble. Après refroidissement, on sépare la solution de bromhydrate d'aniline de la masse visqueuse, on l'évapore à sec et on reprend

par l'éther : le bromhydrate d'aniline reste insoluble. La solution éthérée est distillée, et le résidu, formé par une substance visqueuse, est épuisé à plusieurs reprises par l'eau bouillante qui laisse insoluble une substance poisseuse. La masse visqueuse obtenue, comme il a été dit plus haut, après séparation de la solution de bromhydrate d'aniline, est épuisée également à plusieurs reprises par l'eau bouillante, qui laisse insoluble une substance poisseuse. Toutes les liqueurs d'épuisement sont alors concentrées; par refroidissement, elles laissent déposer une substance cristalline souillée par la matière visqueuse. Par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, on se débarrasse de cette impureté et on obtient finalement une substance cristallisée en lamelles incolores. Ce corps, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},306$ de ce corps fournirent $0^{gr},231$ d'eau et $0^{gr},7625$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},244$ fournirent $0^{gr},183$ d'eau et $0^{gr},609$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},515$ fournirent $34^{cc},5$ d'azote à $20°,5$ et sous la pression de 752^{mm}.

Ces nombres conduisent à la composition de l'acide phénylamidoisovalérique :

	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.
C^{11}	68,39	67,96	68,07	»
H^{15}	7,77	8,38	8,29	»
Az	7,26	»	»	7,55
O^2	6,58	»	»	»
	100,00			

L'acide phénylamidoisovalérique se présente sous la forme de lamelles cristallines, incolores, brillantes; ces lamelles, sous le microscope, ont un aspect écailleux. Cet acide brunit à la lumière. Il peut être chauffé à 110°

sans s'altérer et sans fondre; chauffé plus fortement, il fond en donnant un liquide peu coloré, qui se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline; chauffé plus fortement encore, il entre en ébullition, une partie se décompose et une autre se sublime à l'état cristallin.

L'acide phénylamidoisovalérique est à peine soluble dans l'eau froide; il est un peu plus soluble dans l'eau bouillante, qui dissout par litre de 6^{gr} à 7^{gr} de cet acide; il est très soluble dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse de cet acide présente une légère réaction acide. Cette solution réduit immédiatement à froid le nitrate d'argent; ainsi, lorsqu'on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent à une solution aqueuse et froide de cet acide, il se forme un léger précipité blanc, puis ce précipité change presque immédiatement de couleur; il passe au brun marron et devient presque noir en quelques minutes.

Le nitrate mercureux précipite en blanc la solution aqueuse de cet acide; mais bientôt le précipité devient gris, et la réduction a lieu aussi à froid en quelques minutes, comme celle du nitrate d'argent.

Chlorhydrate d'acide phénylamidoisovalérique.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH - CH, (AzH, C^6H^5) - CO, OH, HCl.$$

L'acide phénylamidoisovalérique se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu; cette solution, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux ayant la forme d'aiguilles groupées.

Soumis à l'analyse, ces cristaux ont fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},262$ de ces cristaux, chauffés en tube avec du nitrate

d'argent et de l'acide nitrique, fournirent $0^{gr},163$ de chlorure d'argent. (Pour doser le chlore contenu dans ce chlorhydrate on a été obligé d'avoir recours au procédé de Carius pour le dosage du chlore dans les substances organiques, car on ne peut employer le procédé que l'on suit ordinairement pour doser le chlore dans les chlorures, à cause de la réduction qu'éprouve le nitrate d'argent en présence de l'acide phénylamidoisovalérique.)

II. $0^{gr},507$ fournirent 28^{cc} à 17° et sous 754^{mm} de pression.

III. $0^{gr},2335$, brûlés avec du chromate de plomb, fournirent $0^{gr},4905$ d'acide carbonique et $0^{gr},161$ d'eau.

Ces nombres conduisent à la composition du chlorhydrate d'acide phénylamidoisovalérique :

		Trouvé.		
	Calculé.	I.	II.	III.
C^{11}	57,52	»	»	57,29
H^{16}	6,97	»	»	7,66
Az	6,10	»	6,34	»
Cl	15,47	15,39	»	»
O^{2}	13,94	»	»	»
	100,00			

Le chlorhydrate d'acide phénylamidoisovalérique se présente sous la forme de fines aiguilles groupées formant des mamelons rayonnés; il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Ce chlorhydrate est très soluble dans l'eau et l'alcool; il est à peine soluble dans l'éther. Chauffé entre 100° et 110° il se ramollit et s'altère. Il brunit à la lumière. Même conservé dans l'obscurité, il devient noir après quelques mois.

RECHERCHES SUR LES EFFETS CALORIFIQUES ET LUMINEUX PRODUITS DANS LES GAZ SOUS L'INFLUENCE DES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES;

Par M. E. WIEDEMANN.

I. — Introduction.

Dans deux Mémoires précédents, j'ai étudié les effets lumineux produits dans les gaz par le passage de l'électricité [1].

Le résultat de mon premier travail est que l'analyse spectrale de la lumière produite par le passage d'un courant au travers d'un mélange gazeux, formé d'une vapeur métallique et d'un gaz, tel que l'hydrogène ou l'azote, ne fait voir que les raies caractéristiques de la vapeur métallique. Les raies du second gaz disparaissent complètement du spectre, et la vapeur métallique semble contribuer seule à la transmission de l'électricité. Les décharges électriques au travers d'un pareil mélange gazeux sont d'ailleurs toujours discontinues.

Ces résultats ont été confirmés dernièrement par M. Vogel, au moyen de la Photographie [2].

Dans mon second travail, j'ai prouvé que la température d'un gaz, rendu lumineux par les décharges électriques, est parfois inférieure à 100°.

Ce dernier résultat a été vérifié par MM. Hasselberg [3] et Hittorf [4], bien que celui-ci n'ait pas fait là-dessus de mesures exactes.

---

(1) *Annales de Wiedemann*, t. V, p. 500 (1878), et t. VI, p. 299; 1879.
(2) H.-W. Vogel, *Beiblätter*, t. IV, p. 125; 1880.
(3) Hasselberg, *Beiblätter*, t. IV, p. 132; 1880.
(4) Hittorf, *Wied. Ann.*, t. VII, p. 578; 1879.

Il résulte donc de ces travaux que l'on ne saurait maintenir l'idée adoptée généralement, d'après laquelle les effets lumineux produits par le passage de l'électricité dans les gaz seraient causés par leur incandescence provenant d'une élévation de température très grande, et que l'explication de ces phénomènes exige de nouvelles expériences.

On peut d'abord étudier l'influence de la quantité d'électricité en mouvement sur les effets lumineux, au moyen de l'analyse spectrale. On fait passer, dans ce but, des décharges électriques d'une intensité connue au travers d'un gaz dont on détermine la pression, et l'on observe au spectroscope les phénomènes lumineux qui en résultent. Le dégagement de chaleur qui accompagne la décharge fournissant la seule mesure des phénomènes du mouvement dans les gaz, il faudra comparer ce dégagement avec les résultats de l'analyse spectrale. Comme il est d'ailleurs impossible de mesurer cette quantité sur une seule décharge électrique, on déterminera le nombre des décharges correspondant au développement d'une certaine quantité d'électricité. Toutefois, cette mesure n'a de valeur que si le temps qui s'écoule entre deux décharges est assez long pour permettre aux gaz de revenir à l'état initial, c'est-à-dire pour rétablir l'état initial de la température et surtout pour faire disparaître tout effet lumineux.

Le présent travail a pour but de fournir les premiers matériaux pour servir à l'étude de ces phénomènes si complexes. Je me suis occupé, en premier lieu, de la chaleur dégagée dans les gaz par les décharges de la machine électrique, en variant les conditions de l'expérience. Je suis ainsi parvenu à reconnaître certaines propriétés remarquables de l'électricité positive et négative.

La deuxième Partie renferme, outre quelques observations sur les décharges de l'électrode négative dans les gaz très raréfiés, la description des expériences ayant pour but de déterminer numériquement la quantité d'énergie néces-

saire à la transformation du spectre à bandes de l'hydrogène dans le spectre à raies.

Dans la troisième Partie je traite d'abord de l'emploi des autres sources d'électricité, savoir des appareils d'induction, des piles de grande intensité et des bouteilles de Leyde, pour l'analyse spectrale, puis des décharges électriques continues et discontinues dans les gaz.

Enfin, la quatrième et dernière Partie renferme des considérations théoriques sur les phénomènes de la décharge et la nature des spectres. Dans ce travail nous avons seulement effleuré certains sujets, sur lesquels nous espérons revenir après une étude expérimentale plus complète.

II. — Appareils.

L'appareil employé dans ces recherches se compose de trois parties essentielles, conformément au nombre des questions à étudier. Ce sont :

1° La source d'électricité et les instruments nécessaires à la mesure de l'intensité du courant;

2° Le tube à décharges, avec ses électrodes et accessoires, comprenant les calorimètres et les instruments servant à faire le vide;

3° Les appareils destinés à l'enregistrement du nombre des décharges.

1. J'ai employé dans la plupart de mes expériences une *machine électrique* de Töpler [1], de nouvelle construction, portant vingt plateaux de verre, que l'on fait tourner au moyen d'un petit moteur à eau.

La pression de l'eau étant fort variable pendant le jour, on a dû observer de nuit, pour obtenir une vitesse constante. Dans ces conditions, la déviation de l'aiguille du galvanomètre demeurait invariable pendant plusieurs heures.

---

[1] Töpler, *Berl. Ber.*, p. 950; 1879. — *Beiblätter*, t. IV, p. 398; 1880.

La machine de Töpler a quelques inconvénients résultant de la forte production d'électricité. La poussière s'y attache rapidement et couvre les plateaux de verre, dont elle paralyse l'effet, en sorte que la production d'électricité s'affaiblit et finit par cesser complètement.

En outre, il se forme une grande quantité d'ozone. On remédie à ces inconvénients en entourant la machine d'un vitrage fermé, où l'on a soin de placer quelques vases contenant de l'huile de lin ([1]). Malgré ces précautions, les plateaux de verre se recouvrent peu à peu d'impuretés et doivent être lavés au bout de quelques semaines. On se sert, dans ce but, d'une petite éponge que l'on trempe dans l'eau ou l'alcool; un simple brossage ne suffit pas.

Lorsque l'air ambiant est humide et que les plateaux sont couverts de poussière, il arrive fréquemment que le courant change de direction.

On peut éviter cet inconvénient en échauffant la machine avant de s'en servir. Il arrive aussi souvent que, lorsque la machine a marché pendant quelque temps et qu'on la remet en mouvement après quelques instants d'arrêt, la direction du nouveau courant est l'inverse du premier.

Cette circonstance était avantageuse dans mes expériences, où la même électrode servait alternativement d'électrode positive et d'électrode négative.

Pour introduire dans le circuit des interruptions de différentes grandeurs, on a fait usage d'un micromètre dont les extrémités se terminaient par des sphères de $0^{m},033$ de diamètre. On obtenait un courant continu en réunissant par

---

([1]) L'emploi de l'essence de térébenthine n'est pas avantageux; ce liquide s'évapore et se dépose au bout de peu de temps sur les plateaux sous la forme d'une substance gluante. Ce dépôt, qui attaque le vernis, consiste probablement en produits oxygénés de la térébenthine, car on peut laver les plateaux avec ce liquide sans inconvénient.

un arc métallique les barres de laiton qui portaient ces sphères.

L'inversion du courant se faisait toujours sur la machine même. On s'est servi de fils conducteurs en cuivre recouverts de gutta-percha. L'un des pôles de la machine était toujours en communication avec le sol; l'autre était relié par un fil conducteur isolé à l'une des électrodes du tube de Geissler, tandis que l'autre électrode communiquait avec le sol.

On s'est servi dans ces expériences d'un *galvanomètre* à miroir de Wiedemann, dont les bobines étaient recouvertes d'un fil de cuivre isolé. On l'a rendu, par un aimant accessoire, médiocrement astatique.

La distance de l'échelle au galvanomètre était de $1^m,89$.

2. Le *tube à décharges* a subi plusieurs modifications, suivant l'objet qu'on se proposait d'étudier. Les électrodes étaient tantôt très rapprochées, tantôt séparées par des tubes de formes diverses. On s'est gardé cependant avec soin de faire passer le courant par des tubes parallèles, afin d'éviter l'action perturbatrice des phénomènes d'induction.

Dans les expériences définitives, on s'est exclusivement servi d'*électrodes* en aluminium, ce métal résistant le mieux à l'action pulvérisatrice des décharges électriques. Les électrodes étaient tantôt terminées par des sphères d'environ $0^m,005$ de diamètre, tantôt par des points mesurant $0^m,012$ de longueur sur $0^m,003$ de diamètre à la base.

Afin d'éviter toute décharge diffuse par les pointes et pour assurer les contacts, j'ai disposé l'appareil comme l'indique la *fig.* 1 de la *Pl. II*. *a* est une sphère creuse en verre dans laquelle on a fixé l'électrode *b* portée par un fil de platine *c* entouré de verre jusqu'à son extrémité inférieure. Un tube *d* fermé à sa partie inférieure, dans lequel le fil de platine se prolonge, est rempli de mercure, où l'on

plonge le fil conducteur venant de la machine. On soude au tube *m* le tube où l'on veut étudier les décharges. Les dispositions qu'on vient de décrire peuvent être avantageusement appliquées dans la construction des tubes de Geissler, dont les électrodes de platine se détachent souvent, par suite des tensions que les fils conducteurs exercent sur les soudures.

Lorsqu'il s'agit de mesurer la chaleur dégagée dans tout l'espace compris entre les électrodes, on immerge l'appareil tout entier dans un calorimètre en verre ayant environ 50^{cc} de capacité. Pour la mesure du dégagement de chaleur à l'une des électrodes, on a fait usage de l'appareil représenté par la *fig.* 2 (*Pl.II*). L'électrode *e* et son enveloppe sont placées dans le calorimètre *c*, dont le thermomètre *t* indique la température. L'enveloppe porte à sa partie inférieure un tube *s* qui s'emboîte parfaitement dans le tube *l*, soudé à la partie inférieure du calorimètre. Le tube *s* étant étroit, les pertes de chaleur causées par le mouvement des gaz y sont autant que possible évitées.

Pour mesurer l'échauffement dans le tube même qui réunit les électrodes, j'ai employé les appareils représentés par les *fig.* 3 et 4 de la *Pl. II*. Dans le premier, une partie verticale du tube à décharges *e* est entourée par un calorimètre de forme cylindrique *a*. Le second appareil, où le calorimètre est traversé horizontalement par le tube à décharges, peut avantageusement servir à la mesure de la chaleur dégagée dans des tubes de diamètres différents, qu'on a soudés bout à bout, ou à l'étude comparée de l'action calorifique de la décharge et de l'analyse spectrale des effets lumineux dans le voisinage immédiat du calorimètre.

J'ai employé l'essence de térébenthine comme *liquide calorimétrique*. Cette substance a l'avantage de posséder une chaleur spécifique assez faible par rapport à son volume, tout en n'étant d'ailleurs pas conductrice de l'électricité, propriété qui a une grande importance quand on étudie

les effets de la décharge dans des tubes de grandes dimensions. Les calorimètres étaient en verre, des expériences antérieures ayant prouvé que les pertes de chaleur causées par le rayonnement des gaz échauffés à travers cette substance sont insignifiantes.

Les *calorimètres,* avec leurs tubes à décharges, étaient placés dans un vase métallique à double paroi, afin d'éviter tout refroidissement irrégulier par les courants de l'air ambiant et de permettre une correction sûre des pertes de chaleur éprouvées pendant l'expérience par le rayonnement.

Après avoir séché avec soin les gaz que l'on voulait étudier, on les introduisait dans les tubes à décharges, où l'on faisait le vide. J'ai opéré presque exclusivement sur l'air et l'hydrogène.

3. La *pompe à air* dont j'ai fait usage est une pompe de Töpler [1]. Comme cet instrument si parfait est assez peu connu, il ne sera pas superflu d'en donner la description avec les modifications que j'y ai apportées. Un vase A (*Pl. II, fig.* 5), de forme ovale, d'environ $0^m,10$ de diamètre sur $0^m,15$ de hauteur, est soudé à ses deux extrémités à deux tubes, dont l'un, le tube supérieur, ayant environ $0^m,002$ de diamètre intérieur, est recourbé au-dessus du vase A. La longueur de ce tube à partir du point le plus élevé α jusqu'à son extrémité inférieure, qui plonge dans le mercure du flacon L, est un peu plus grande que la hauteur du baromètre. Il convient de le couper en biseau à son bout inférieur. Le tube b, soudé à la partie inférieure du vase A, a une longueur de $0^m,88$ et porte en c, à environ $0^m,06$ au-dessous du vase A, un tube latéral B qui se relève verticalement à une hauteur de $0^m,76$ au-dessus du point α; ce dernier tube B s'élargit en e sur une longueur de $0^m,08$, puis se recourbe et redescend jusqu'à la hauteur du vase A, où

(1) TÖPLER, *Dingl. Journ.*, n° 163, p. 426-432; 1862.

il devient horizontal. L'extrémité de ce tube porte un raccord de verre rodé à l'émeri, qui relie la pompe au vase β, à demi rempli d'acide phosphorique anhydre.

Un second raccord porte le manomètre γ. On peut, au moyen d'un seul robinet δ, intercepter toute communication entre la pompe et l'air extérieur. Le tube vertical B est formé de deux parties raccordées, ce qui facilite beaucoup le nettoyage de la pompe. Le raccord a la forme indiquée par Gimmingham [1], d'après laquelle la partie inférieure est surmontée d'un petit entonnoir dans lequel on verse du mercure. On assure ainsi la fermeture de l'appareil. Il est avantageux de donner au tube B un assez grand diamètre. Le tube b communique en o, par un fort tuyau en caoutchouc r, avec un flacon O rempli de mercure, que l'on fait monter ou descendre au moyen d'une manivelle.

Le jeu de la pompe est fort simple. On élève d'abord le flacon O de façon que le mercure, s'élevant de même dans le tube b, pénètre dans le vase A, en interceptant toute communication entre A et B, et chasse l'air, qui s'échappe en bulles par l'extrémité du tube en L. Lorsqu'on en a expulsé une partie, on abaisse le vase O; le vide se fait dans le vase A, et l'air qui remplit le tube B et les tubes adjacents refoule le mercure et pénètre dans le vase A, en formant de grosses bulles qui viennent éclater à la surface du mercure en l'agitant violemment [2].

Il est prudent de ne pas chasser trop d'air la première fois et de ne pas trop élever le vase O, lorsque le vide est assez parfait, afin d'éviter les violentes secousses qui pourraient briser l'appareil. La pompe que nous venons de

---

(1) Gimmingham, *Beibl.*, t. I, p. 175; 1877.

(2) Dans le laboratoire de l'Université de Berlin on a fait à la pompe un perfectionnement qui permet d'éviter les chocs. Il consiste dans un tube qui réunit le point a avec le point le plus bas du tube B. Néanmoins il est prudent de ne pas chasser plus des trois quarts de l'air contenu dans e vase la première fois.

décrire a le grand avantage de fonctionner très aisément et sûrement, sans qu'on ait besoin de tourner un seul robinet. Elle fournit un vide si parfait, que l'on peut aisément reproduire les phénomènes découverts par Hittorf [1] et nouvellement décrits par Crookes [2].

Les vases que l'on voulait évacuer étaient reliés à la pompe par des tubes de verre suivant la forme des appareils. Afin d'assurer la fermeture des raccords, on en maintient les deux parties a et b par une bande de caoutchouc que l'on tend entre des tubes latéraux c et d (*Pl. II, fig.* 6).

La méthode si exacte employée par MM. G. Wiedemann et Ruhlmann [3] pour la mesure du *nombre des décharges* n'a pu me servir dans ces expériences, vu le grand nombre des décharges. D'ailleurs, la disposition de la machine ne permettait guère de fixer un miroir sur son axe, et, si cela avait été possible, la vitesse de rotation eût été trop faible pour permettre des mesures.

J'ai obtenu dans certains cas des résultats plus favorables au moyen d'instruments enregistreurs. On plaçait dans ce but l'extrémité du fil conducteur, qui, après avoir passé par le galvanomètre, se rendait dans le sol, à une très petite distance d'un cylindre tournant, recouvert d'une feuille d'étain noircie. Tandis qu'un diapason décrivait ses oscillations sur ce cylindre tournant, l'étincelle provenant de chaque décharge de la machine y laissait une trace. Cette méthode ne peut être appliquée que lorsque l'interruption du circuit est sans influence sur les phénomènes observés.

Je me suis arrêté au procédé suivant, qui m'a fourni d'excellents résultats. Un tube de Geissler est placé devant le tube à décharges, parallèlement à celui-ci ; on recouvre

---

(1) Hittorf, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 8; 1869.
(2) Crookes, *Beibl.*, t. III, p. 527 ; 1879.
(3) G. Wiedemann et R. Rühlmann, *Pogg. Ann.*, t. CXLV, p. 242; 1872.

partiellement les deux tubes avec du papier, de manière que l'espace laissé libre projette dans le miroir tournant deux images situées sur la même ligne. On fait passer par le tube de Geissler le courant induit d'une bobine d'induction, dont le courant primaire est interrompu cent fois par seconde par les oscillations d'un diapason interrupteur. Alors, si on lance le courant de la machine dans le tube à décharges, on voit apparaître dans le miroir tournant deux séries d'images, correspondant soit aux décharges du tube de Geissler, qui diffèrent entre elles de $\frac{1}{100}$ de seconde, soit à celles du tube à décharges. Il suffit donc d'apprécier combien d'images de ce dernier tube sont comprises dans l'intervalle de deux décharges consécutives du tube de Geissler, pour obtenir le nombre total des décharges dans le circuit de la machine. Lorsque le nombre observé ne dépasse pas cinq ou six, ce procédé fournit des résultats suffisamment exacts ; mais, quand la machine est en pleine activité, comme c'était le cas dans la plupart des mesures calorimétriques, le nombre des décharges s'élève à 60 et davantage dans $\frac{1}{100}$ de seconde. On avait alors recours au procédé suivant. Après avoir mesuré la déviation du galvanomètre, on ralentissait la marche de la machine, puis on mesurait de nouveau la déviation correspondant à un petit nombre de décharges facile à estimer. En admettant alors que l'intensité du courant est en raison directe du nombre des décharges, on n'a qu'à multiplier le nombre observé par le rapport des déviations du galvanomètre, pour obtenir le nombre cherché. Il est d'ailleurs évident qu'il y a proportionnalité entre l'intensité du courant et le nombre des décharges, tant que l'intervalle entre deux décharges consécutives est assez long pour permettre au gaz de retourner à son état primitif. Dans les mesures quantitatives, nous n'avons opéré que dans ces conditions.

Voici comment on procédait dans chaque expérience. Après avoir mis en marche la machine électrique, dont on

réunissait les pôles par un arc métallique, on observait la température du calorimètre et l'état d'équilibre du galvanomètre. Au bout de trois à cinq minutes et après une seconde observation de la température du calorimètre, on éloignait l'arc métallique qui reliait les pôles de la machine, en établissant ainsi le courant entre les électrodes du tube à décharges ; on notait la déviation du galvanomètre, en tenant compte des variations de l'intensité du courant. Au bout d'une à huit minutes les pôles de la machine étaient de nouveau réunis et l'on observait de minute en minute la température du calorimètre, jusqu'à ce que la marche de celle-ci fût régulière. Ce point étant atteint, on faisait encore une observation au bout de trois à cinq minutes.

On prolongeait la durée de l'expérience jusqu'à ce que l'augmentation de la température comportât 2° C. au moins. Dans quelques cas exceptionnels, où il s'agissait de la mesure de la chaleur développée dans le tube tout entier ou à l'électrode positive dans un gaz très raréfié, l'augmentation de la température n'a pas atteint cette limite.

Ces observations faites, on arrêtait la machine et l'on attendait que la température du calorimètre fût devenue assez constante. Les observations de la température avant et après l'expérience fournissaient les éléments pour la correction du rayonnement. Quant à la chaleur communiquée par conductibilité, je n'en ai pas pu tenir compte. La durée de chaque expérience était d'une demi-heure au moins.

Je n'ai pas réduit les déviations du galvanomètre en angles, vu que les autres sources d'erreur avaient plus d'influence sur les résultats.

La chaleur développée varie proportionnellement aux déviations du galvanomètre, ainsi que les expériences de mon père l'ont prouvé. Quelques expériences de contrôle ont confirmé ses résultats. Il est évident en effet que, les décharges étant discontinues, chaque décharge aura la

même intensité ; il suit de là que, si la quantité d'électricité devient n fois plus grande, le nombre des décharges deviendra aussi n fois plus grand, en sorte que la chaleur développée sera n fois plus considérable que dans le premier cas.

M. le D[r] Roth m'a prêté son concours dans ces expériences ; je lui en exprime ma reconnaissance.

III. — Mesures générales.

Pour étudier l'influence des variations de la pression sur la chaleur développée dans les gaz par les décharges électriques, j'ai fait trois séries d'expériences.

Dans la première série, je mesurais la totalité de la chaleur développée dans le tube à décharges.

La deuxième série comprend les mesures sur l'échauffement produit dans un tube capillaire et quelques expériences ayant pour but d'étudier l'influence du diamètre du tube à décharges et de la forme des électrodes sur les phénomènes de la décharge.

Les expériences appartenant à la troisième série se rapportent à la chaleur dégagée aux électrodes positive et négative, celles-ci communiquant tantôt avec la machine électrique, tantôt avec le sol.

Dans quelques cas j'ai comparé les résultats obtenus pour l'air et pour l'hydrogène, en notant le nombre des décharges. J'ai aussi varié l'intensité de celles-ci en modifiant la distance des boules du micromètre intercalé dans le circuit.

Enfin, j'ai fait quelques expériences pour déterminer l'influence qu'exerce sur la chaleur dégagée la condensation de l'électricité sur les parois des tubes à décharges.

Je me suis servi dans ce but de mercure comme liquide calorimétrique au lieu d'essence de térébenthine. L'ordre observé dans les Tableaux est partout le même. La pre-

mière colonne renferme les pressions observées. Les pressions très faibles, qui ne sont pas susceptibles de mesure, sont représentées par x ou xx. Les colonnes suivantes contiennent les observations corrigées relatives à l'échauffement du calorimètre pendant une minute et rapportées à l'intensité du courant donnant lieu à une déviation galvanométrique de $0^m,100$. Les signes + ou — en tête d'une colonne indiquent que l'électrode positive ou négative communiquait avec la machine, tandis que l'autre électrode était reliée au sol.

Le nombre de décharges indiqué correspond à un courant dont l'intensité est mesurée par une déviation de $0^m,010$.

Première série. — Trois appareils différents ont servi à la mesure de la *chaleur développée dans toute l'étendue du tube à décharges.*

Le premier, représenté par la *fig.* 7 de la *Pl. II,* consiste dans un vase portant des électrodes distantes de $0^m,016$.

Le poids réduit en eau de tout l'appareil était de $27^{gr},5$ environ.

Air.

p.	+	—
680	1,15	1,02
360	0,80	0,55
14,9	0,40	»
32,4	0,16	0,18
11	0,06	0,066
3,7	0,056	0,065
0,4	0,065	0,081
x	1,25	1,01

Hydrogène.

p.	+	—
680	1,03	0,90
350	0,56	0,58
126	0,27	0,25

p.	+	—
34,6..........	0,11	0,10
11,7..........	0,055	0,06
3,9..........	0,060	0,06
1,5..........	0,063	0,062
0,1..........	0,26	0,33
x............	0,85	0,50

Ces nombres montrent que, *lorsque la pression diminue, les quantités de chaleur diminuent jusqu'à un minimum, à partir duquel elles croissent de nouveau. L'échauffement observé est en général moindre dans l'hydrogène que dans l'air.*

Le nombre des décharges varie également dans l'hydrogène et dans l'air lorsqu'on fait varier la pression ; il est en général moindre dans l'air que dans l'hydrogène et plus fort lorsque l'électrode positive communique avec le sol que quand c'est l'électrode négative.

Par exemple, le nombre des décharges dans l'hydrogène a varié suivant la pression de la manière suivante :

Pressions	660	365	126	x
Décharges.......	45	75	180	50

Pour les pressions comprises entre 90^{mm} et $0^{mm},5$, on n'a pu obtenir directement le nombre des décharges ; la vitesse de rotation du miroir n'étant pas suffisante, l'image du tube éclairé par les décharges apparaissait dans le miroir comme une bande lumineuse continue.

Pour les pressions inférieures à $0^{mm},5$, cette bande se décomposait dans une série de franges lumineuses, dont les bords paraissaient très brillants. La pression diminuant toujours, ces franges se décomposaient à leur tour en lignes distinctes correspondant à chaque décharge.

Ainsi, *la pression diminuant d'une manière uniforme, le nombre des décharges augmente d'abord pour diminuer ensuite.*

La mesure du nombre des décharges sous les pressions moyennes est fort difficile, surtout lorsque l'électrode négative est isolée, à cause de la faible intensité lumineuse. Sous une pression de 365^{mm}, l'électrode positive émet des rayons vert clair. A la pointe du cône de lumière de l'électrode positive on remarque un point rouge. A mesure que l'on fait le vide, l'espace obscur qui entoure l'électrode négative s'étend du côté de l'électrode positive; il finit même par couper suivant un cercle l'électrode. Cet espace étant complètement obscur, il semble que dans toute son étendue il n'y ait point de mouvement de l'électricité positive.

Un accroissement du nombre des décharges a pour conséquence une diminution de la quantité d'électricité correspondant à chacune d'entre elles ; si d'ailleurs la forme et la distance des électrodes sont invariables, on constate une diminution de la tension électrique précédant la décharge. D'ailleurs, comme la chaleur dégagée diminue aussi, les résultats relatifs au nombre des décharges et à l'échauffement qui en résulte sont parfaitement d'accord.

En effet, si la masse électrique e passe du potentiel V au potentiel o, la chaleur développée sera en raison directe de eV ; mais, si au lieu d'une seule décharge dont la masse électrique égale e on en a n dont chacune a la masse $\frac{e}{n}$, ces dernières passeront du potentiel $\frac{V}{n}$ au potentiel o, de façon que l'échauffement sera en raison directe de $n\frac{V}{n}\frac{e}{n} = \frac{1}{n}Ve$, soit n fois moindre que dans le premier cas.

MM. Warren de la Rue et Hugo Müller [1] ont prouvé de même l'existence d'un minimum de la tension élec-

[1] WARREN DE LA RUE et HUGO MÜLLER, *Proc. Roy. Soc.*, t. XXIX, p. 281 ; 1879.

trique lorsque la pression diminue, mais pour l'air seulement. Ce fait peut aussi se déduire des expériences de Morren, de de la Rive [1] et d'autres encore. Ainsi de la Rive, mesurant l'intensité d'un courant induit dont les décharges traversaient un gaz de plus en plus raréfié, remarqua que cette intensité atteignait un maximum et conclut de là à un minimum de la résistance. Or, on peut tout aussi bien conclure à un minimum de la tension nécessaire à la décharge. En effet, une partie de l'électricité développée dans le circuit induit se décharge par la bobine. La quantité d'électricité se détruisant ainsi varie dans le même sens que la densité électrique aux extrémités de la bobine; si donc la tension électrique des électrodes diminue, il y aura évidemment augmentation de la quantité d'électricité traversant le gaz.

J'ai fait une seconde série d'observations sur l'air dans un tube dont les électrodes n'étaient qu'à $1^{mm},5$ de distance. Le poids réduit en eau de l'appareil était d'environ 28^{gr}. Voici les valeurs obtenues :

p	$+$	$-$
673...........	0,17	0,24
63............	0,090	0,083
1,7..........	0,107	0,071
0.6..........	0,13	0,13
x............	0,94	0,80

Les variations sont tout à fait analogues à celles de la première série d'observations : *la chaleur dégagée diminue d'abord avec la pression, puis augmente rapidement.*

A la pression $p = 0$, le nombre des décharges était égal à 90; pour $p = 63$, il était impossible de les compter; enfin, quand $p = 700$, elles s'élevaient à 250. Ici encore on remarque un maximum.

---

[1] MORREN et DE LA RIVE, *Wied. Galvanismus*, t. II, 2, p. 316.

Si le dégagement de chaleur est beaucoup moindre que précédemment, surtout pour les pressions élevées, il faut en chercher la cause dans les valeurs de la tension électrique, qui sont aussi plus petites, vu le rapprochement des électrodes. Le minimum a déjà lieu à une pression plus élevée que dans le cas précédent. En effet, comme nous le prouverons bientôt, la diminution de la chaleur dégagée à l'électrode positive et dans le trajet de l'étincelle est, dans ce dernier cas, compensée rapidement par l'échauffement de l'électrode négative.

J'ai fait une troisième série d'observations pour mesurer la chaleur totale dégagée dans l'hydrogène lorsque les électrodes sphériques sont séparées par un tube capillaire d'environ $0^m,001$ de diamètre intérieur sur $0^m,030$ de longueur (*fig.* 8). Le tube employé pour les premières observations ne résista pas à la violence des décharges sous une pression très petite, les électrodes étant trop rapprochées. Les résultats renfermés dans les Tableaux suivants ne sont donc pas directement comparables.

Premier tube.

p.	+	—
184	3,10	2,76
15	0,61	0,62
0,4	0,43	0,45

Dans les expériences faites sur le deuxième tube, le poids réduit en eau de l'appareil était beaucoup plus fort.

Deuxième tube.

p.	+	—
1,3	0,134	0,15
x	0,73	0,48

On voit ici encore que *l'échauffement diminue d'abord*

avec la pression (première série), *puis augmente de nouveau* (deuxième série).

Il reste cependant plusieurs points à élucider. L'expérience doit encore nous montrer quel est ici le rôle de l'électricité positive et négative, et le rapport entre les quantités de chaleur développées à l'électrode positive, négative et dans le tube intermédiaire, enfin de quelle manière ces quantités varient suivant la longueur du tube capillaire.

Après avoir étudié les effets de la décharge sous pression variable, j'ai observé ces derniers sous pression constante, tandis qu'on modifiait l'intensité de la décharge en variant la distance des boules du micromètre intercalé dans le circuit. L'étude de ces phénomènes avait d'autant plus d'importance que ce procédé m'a servi depuis dans plusieurs expériences.

La distance des boules du micromètre étant successivement 0 et $0^{m},010$, j'ai trouvé pour les décharges positives les quantités suivantes, représentant la chaleur dégagée sous la pression p :

p.	0.	10.
x.............	0,253	1,34
0,6..........	0,082	0,84
4,3..........	0,072	0,52
12,8..........	0,088	0,56
25,6..........	0,10	0,69
35............	0,16	0,80
90............	0,30	0,81
166,4..........	0,52	1,10
567............	1,17	1,77
759............	1,30	2,2

Les boules du micromètre se touchant, le nombre des décharges était :

p.....	730	400	160	90	30
z....	20	40	120	220	(environ 700)

Il continua à augmenter jusqu'à des pressions très petites pour diminuer ensuite. La distance des boules du micromètre étant $0^m,010$, le nombre des décharges est resté à toutes les pressions égal à 13.

Il résulte de la comparaison de ces valeurs que *les dégagements de chaleur résultant du passage d'une même quantité d'électricité ne sont point en raison inverse du nombre des décharges.*

Voici, en effet, les rapports des nombres des décharges z et des échauffements observés w sous les pressions p, la distance des boules du micromètre étant d'abord 0, puis $0^m,010$:

p.	$z_0 : z_{10}$.	$w_0 : w_{10}$.
180	10 : 1	1 : 2
90	17 : 1	1 : 3
30	50 : 1	1 : 6

On parvient au même résultat par le raisonnement suivant. Tandis que les quantités de chaleur développées dans le circuit non interrompu se réduisent de 1,3 à 0,072, soit à $\frac{1}{18}$ de leur première valeur, entre les pressions 759^{mm} et $4^{mm},3$, ces quantités de chaleur se réduisent seulement de 2,2 à 0,5, soit $\frac{1}{4}$ environ de leur valeur première, lorsque le circuit présente une interruption.

Il résulte donc des faits que nous venons de rapporter que, si l'on interrompt le circuit, la valeur moyenne de la tension électrique de la décharge est réellement moindre que si la quantité correspondant à chaque décharge se concentrait sur les électrodes. En effet, le nombre des décharges devenant n fois plus considérable, l'échauffement ne devrait s'élever qu'à $\frac{1}{n}$ de la chaleur produite antérieurement. Il est d'ailleurs fort possible que le flux de l'électricité n'ait pas lieu sous la tension qui précède immédiatement la décharge, car dans le cas contraire la chaleur

développée serait indépendante du nombre des décharges. Il est plus naturel d'admettre que le flux électrique a lieu sous une tension moyenne, différente de celle qui détermine la décharge. Le gaz séparant les électrodes opposant une grande résistance au passage de l'électricité, celle-ci ne peut s'écouler à mesure et la tension électrique s'accroît aux électrodes.

Les recherches de M. Villari sur le dégagement de chaleur produit dans les gaz par les décharges de batteries électriques ou de machines d'induction s'accordent aussi parfaitement avec les conséquences mécaniques que nous venons de développer. Ainsi, le résultat de M. Villari ([1]), d'après lequel l'échauffement observé entre deux électrodes de forme sphérique varie à peu près en raison directe de la longueur de l'étincelle, peut se déduire immédiatement du fait établi par M. Macfarlane ([2]). Ce dernier trouve en effet que, pour des étincelles de moindre longueur, les différences des tensions nécessaires à la production de la décharge varient en raison directe de la distance des électrodes. D'après les recherches antérieures, on pouvait d'ailleurs présumer l'existence de relations semblables entre les longueurs d'étincelle et l'intensité de la décharge. Cependant la méthode de M. Villari ne lui permettait pas de séparer l'échauffement au voisinage des électrodes de la chaleur développée sur le trajet de l'étincelle.

Deuxième série. — Je mesurai ensuite l'*échauffement dans l'espace compris entre les électrodes,* en interrompant le circuit sur une longueur F de $0^{m},010$ ($F = 10$) ou en supprimant l'interruption ($F = 0$). Le diamètre du tube capillaire (*fig.* 3) était de $0^{mm},4$. Le Tableau suivant renferme les résultats d'une série d'observations.

([1]) Villari, *Beibl.*, t. III, p. 713, et t. IV, p. 404.

([2]) Macfarlane, *Beibl.*, t. III, p. 429; 1879.

Air.

	+		—	
p.	F = 0	F = 10	F = 0	F = 10
11,5	2,04	1,7	2,4	1,90
4,2	»	1,48	1,40	1,46
0,4	0,81	1,42	0,82	1,21

Hydrogène.

	+		—	
p.	F = 0	F = 10	F = 0	F = 10
22	3,76	3,16([1])	3,45	3,2([1])
12,2	2,06	1,5	2,00	1,75
4,4	1,02	1,3	1,08	1,21
0,6	0,49	1,16	0,50	0,92

La longueur de l'interruption F étant 0^m,010, le nombre des décharges correspondant à ces observations, réduit à une déviation galvanométrique de 10 unités, était généralement de 12 à 15, quelle que fût la pression dans le tube à décharges. On observa, il est vrai, une légère diminution de ce nombre pour une pression croissante. Il en est tout différemment lorsque le circuit n'est pas interrompu. Voici les résultats que l'on obtient alors :

Air.

p.	+	—
17,5	40	80
6,2	75	90
2,4	100	90
1,1	75	110
0,3	40	180
x	60	140

([1]) L'interruption du circuit ne mesurait que 5^{mm}.

Hydrogène.

p.	+	—
24,4	35	55
8,2	100	86
3,1	80	101
0,8	90	350
x	55	170
xx	29	130

Une seconde série d'expériences fournit les résultats suivants, relatifs à un tube capillaire dont le diamètre est un peu plus fort :

Air.

	+		—	
p.	F = 0	F = 10	F = 0	F = 10
11	2,01	1,87	2,16	2,00
4,0	1,06	1,47	1,36	1,40
0,5	0,51	1,01	0,42	0,97
x	0,25	0,83	0,37	0,73

Hydrogène.

	+		—	
p.	F = 0	F = 10	F = 0	F = 10
12,6	2,33	2,12	2,50	2,4
4,7	1,22	1,50	1,20	1,42
0,7	0,40	0,83	0,43	0,64
x	0,31	0,80	0,27	0,60

Les nombres des décharges sont :

Air.

p.	+	—
14,0	66	33
5,9	83	60
2,2	150	110
0,8	110	190
0,3	50	330
x	50	200
xx	30	90

Hydrogène.

p.	+	—
13	80	90
5,1	90	90
1,1	90	120
0,3	60	280
x	60	90

Ici encore le nombre des décharges s'est maintenu à 12 et 13 lorsqu'on interrompait le circuit sur une longueur de $0^m,010$.

En considérant la grande différence qui se présente dans le nombre des décharges, suivant qu'on interrompt le courant ou qu'on supprime l'interruption, on peut formuler comme suit le résultat de ces observations :

1° *La chaleur dégagée dans un tube capillaire sous des pressions supérieures à 1^{mm} est à peu près indépendante de la quantité d'électricité particulière à chaque décharge et varie en raison directe de la quantité d'électricité en mouvement*, en supposant toujours que l'on n'ait intercalé dans le circuit ni condensateur ni bouteille de Leyde.

Les écarts observés pour des pressions inférieures à 1^{mm}, pour lesquelles l'échauffement augmente sensiblement, exigent un examen particulier.

2° *La chaleur dégagée est à peu près la même pour l'électricité positive que pour l'électricité négative, malgré la différence du nombre des décharges.*

A $0^{mm},7$ de pression, le nombre des décharges à l'électrode positive est à celui de l'électrode négative comme 1 est à 4, et les quantités de chaleur sont respectivement 0,40 et 0,43.

3° *L'échauffement diminue rapidement suivant la pression, sans cependant présenter de minimum correspondant au maximum du nombre des décharges.* J'ai observé cependant un léger accroissement dans d'autres tubes.

J'ai entrepris une autre série d'expériences pour voir si la forme des électrodes a une influence sur l'échauffement dans un tube capillaire. J'ai employé dans ce but l'appareil représenté par la *fig.* 9 de la *Pl. II*. Dans ces observations j'ai mis tour à tour les électrodes positives et négatives en communication avec le sol, mais je n'ai pas interrompu le circuit. On introduisait les fils conducteurs venant de la machine dans le mercure contenu dans les tubes c ou d, tandis que ceux du galvanomètre étaient placés dans les tubes a ou b.

Le Tableau suivant indique l'échauffement observé :

	Sphères.		Pointes.	
p.	+	—	+	—
9,7	2,2	2,4	2,2	2,2
3,5	1,18	»	1,17	»
0,4	0,42	0,45	0,44	0,44
x	0,50	0,24	0,33	0,24

La chaleur dégagée est donc, en général, indépendante de la forme des électrodes.

Ce résultat est d'accord avec les observations sur l'influence de l'interruption du circuit. Le nombre des décharges n'a pas non plus sensiblement varié suivant la forme des électrodes. Cependant, comme celles-ci étaient séparées du tube capillaire par des tubes d'assez grandes dimensions, les décharges se suivaient un peu irrégulièrement, comme il arrive toujours dans ce cas.

Les expériences que M. G. Wiedemann (¹) a faites au moyen de la machine de Holz ont prouvé que la décharge dégage la même quantité de chaleur dans deux tubes de même longueur, mais de diamètres différents, résultat qui a été confirmé depuis par les observations de MM. Naccari et Bellati (²) sur les décharges de la machine de Ruhmkorff.

(¹) E. WIEDMANN, *Pogg. Ann.*, t. CLVIII, p. 35 (1876).

(²) NACCARI et BELLATI, *Atti dell' Ist. Ven.*, 5ᵉ série, t. IV; 1878. — *Beibl.*, t. II, p. 720.

J'ai fait d'abord une série d'expériences sur des tubes capillaires à parois épaisses. Ces tubes étant soudés bout à bout, on les introduisait dans le calorimètre (*Pl. II, fig.* 4). Le tube étroit avait $0^m,0006$ de diamètre et était entouré par le calorimètre sur une longueur de $0^m,042$, tandis que le tube large avait $0^m,002$ de diamètre et était entouré sur une longueur de $0^m,045$. Les sections transversales de ces tubes étaient donc à peu près dans le rapport de 1 à 10 ; leurs poids réduits en eau ne différaient que fort peu.

Le Tableau suivant indique l'échauffement observé simultanément dans les deux calorimètres :

Hydrogène.

	F = 0.		F = 10.	
p.	Tube large.	Tube étroit.	Tube large.	Tube étroit.
32,8	0,85	0,96	—	—
21	0,66	0,88	0,66	0,77
8,4	0,30	0,48	0,38	0,44
3,2	0,15	0,20	0,28	0,32
0,6	0,06	0,17	0,12	0,24
x	0,07	0,24	0,19	0,32

Air.

p.	F = 0.		F = 10.	
21,5	0,74	0,65	0,82	0,60
8,1	0,34	0,44	»	0,47
3,4	0,18	0,24	0,36	0,33

Il résulte de ces observations que : 1° *conformément aux résultats précédents, la chaleur produite par la décharge dans des tubes de diamètres différents ne varie pas sensiblement lorsqu'on interrompt le circuit ; la chaleur dégagée par la même décharge ne varie pas beaucoup suivant le diamètre des tubes.* Ces règles ne

s'appliquent pas cependant pour les pressions minimes, pour lesquelles on observe des écarts considérables. On remarque en effet dans ce cas, comme l'indiquent nos observations antérieures, une augmentation rapide de l'échauffement dès qu'on interrompt le circuit; en outre, l'échauffement est beaucoup plus intense dans les tubes étroits que dans les tubes de grand diamètre. L'explication de ces phénomènes exige cependant de nouvelles expériences.

Dans une autre série d'expériences, j'ai étudié les phénomènes que présente la décharge dans des tubes d'un diamètre plus considérable.

Deux tubes dont les diamètres respectifs mesuraient $0^{mm},5$ et 4^{mm} étant placés bout à bout dans le circuit, on mesura la chaleur dégagée dans chacun d'eux. Le Tableau suivant indique les valeurs obtenues. Les observations rangées sous la lettre A se rapportent aux expériences dans lesquelles l'électrode voisine du tube capillaire communiquait avec le sol, tandis que celles placées sous la lettre B se rapportent aux expériences où l'autre électrode était reliée au sol; les signes + et — indiquent la direction du courant, F est la longueur de l'interruption du circuit, les lettres *in, if, im, ig* signifient que l'intensité lumineuse dans le tube de grand diamètre était nulle, faible, moyenne ou grande.

A.

		Chaleur dégagée.	
p.	F.	Tube étroit.	Tube large.
x......	+ 0	0,20	0,07
	— 0	0,17	0,09
	+ 5	0,23	0,18
	— 5	0,18	0,09
	+ 10	0,39	0,26
	— 10	0,27	0,13

p.	F.	Chaleur dégagée. Tube étroit.	Chaleur dégagée. Tube large.
3,8....	+ 0	1,15	0,38 *if*
	— 0	1,35	0,85 *ig*
	+ 1	0,95	0,29 *in*
	— 1	1,23	0,91 *ig*
	+ 8	1,11	0,66 *in*
	— 8	1,03	0,83 *ig*
7,3....	+ 0	1,72	0,73 *in*
	— 0	2,25	1,33 *ig*
	+ 5	1,85	0,63 *in*
	— 5	1,90	1,25 *ig*

B.

p.	F.	Chaleur dégagée. Tube étroit.	Chaleur dégagée. Tube large.
x......	+ 0	0,19	0,09
	— 0	0,18	0,09
	+ 5	0,30	0,13
	— 5	0,20	0,10
	+ 10	0,49	0,16
	— 10	0,21	0,11
4......	+ 0	1,12	0,25 *in*
	— 0	1,36	1,08 *ig*
	+ 5	1,22	0,57 *ig*
	— 5	1,50	0,80 *ig*
5,3....	+ 0	1,35	0,20 *in*
	— 0	1,62	1,20 *ig*
	+ 4	1,53	0,41 *im*
	— 4	1,76	1,14 *ig*

Les observations contenues dans ce Tableau confirment d'abord les résultats antérieurs en montrant que la chaleur dégagée dans les tubes de petit diamètre est à peu près indépendante de la quantité d'électricité qui les traverse, surtout pour les pressions élevées. Elles présentent en outre

quelques irrégularités, surtout pour l'électricité positive, irrégularités que présentent aussi les phénomènes optiques dans le tube de grand diamètre. Ainsi, si l'on interrompt le circuit sur une certaine longueur, la lumière peut disparaître dans un tube large et reparaître plus vive quand on augmente encore la distance des deux boules du micromètre électrique. Parallèlement à ces phénomènes lumineux, on remarque d'abord une diminution, puis un accroissement de la chaleur dégagée, comme il ressort des observations sous la pression de $3^{mm},8$.

Ces irrégularités se présentent d'ailleurs quel que soit le sens du courant. Elles s'accentuent beaucoup si l'on remplace l'essence de térébenthine du calorimètre par le mercure. Voici une série d'observations semblables, relatives à des pressions faibles, pendant lesquelles l'électrode voisine du tube de grand diamètre était reliée au pôle de la machine :

	+		−	
F.	Tube étroit.	Tube large.	Tube étroit.	Tube large.
0........	0,23	0,19	0,164	0,13
1........	0,37	0,89	0,18	0,12
4........	0,39	1,44	0,27	0,16
8........	0,49	2,72	0,40	0,12

Tandis que, lors du passage de l'électricité négative dans un tube de grand diamètre, l'échauffement varie très peu avec la longueur de l'interruption du circuit, il varie au contraire beaucoup dans le passage de l'électricité positive (de 0,19 à 2,72). J'ai remarqué en même temps que les parois du tube se chargeaient fortement d'électricité. Pour les pressions un peu fortes, l'étincelle perçait même la paroi supérieure du tube. Il est probable que de nouvelles recherches sur l'influence de la charge électrique des parois sur les phénomènes de la décharge fourniront des renseignements précieux pour l'explication de ceux-ci ; je reviendrai sur ce point.

Troisième série. — Pour mesurer l'échauffement des électrodes, j'ai employé les appareils représentés dans la *fig.* 2 de la *Pl. II.* Le circuit ne présentait d'abord pas d'interruption.

Dans la première série d'expériences, on a opéré dans l'air avec une électrode à pointes. Voici les observations :

p.	+	—
14,4	0,50	0,74
6,2	0,48	0,39
2,4	0,17	0,34
1,2	0,08	0,48
0,45	0,07	0,74
x	0,06	1,26

Dans la deuxième série, les électrodes étaient aussi terminées par des pointes; j'ai observé l'échauffement quand l'électrode était reliée à la machine et lorsqu'elle communiquait avec le sol. Le Tableau suivant renferme sous la lettre *a* les résultats obtenus dans le premier cas, et sous la lettre *b* ceux qui se rapportent au second cas. Le poids réduit en eau du calorimètre était de $6^{gr},4$ environ. On a opéré dans l'hydrogène.

a.			*b.*		
p.	+		*p.*	+	—
26,5	0,63	0,60	26	0,62	0,50
8,1	0,26	0,39	8	0,24	0,30
2,6	0,15	0,37	2,4	0,14	0,41
0,6	0,06	0,64	0,8	0,10	0,81
0,2	0,07	0,63	*x*	0,10	1,05
x	0,09	0,77			

Dans la troisième série d'expériences on s'est servi d'électrodes sphériques. Le poids réduit en eau était environ 7,4. On a opéré dans l'hydrogène. Voici les observations :

	a.		b.	
p.	+	—	+	—
31........	0,94	0,93	0,96	0,83
2,7.... .	0,227	0,42	0,20	0,40
0,2......	0,11	1,31	0,064	1,33
x........	0,21	1,66	0,36	2,40

On peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

1° *La chaleur dégagée à l'électrode positive diminue rapidement, mais d'une manière continue, avec la pression. Pour les pressions très faibles, on remarque parfois une légère augmentation.* Le verre qui entoure l'électrode répand alors par moments une lueur verte, comme si l'électrode positive devenait parfois négative.

2° *La chaleur produite à l'électrode négative diminue d'abord suivant la pression, pour augmenter de nouveau rapidement.*

L'échauffement observé est donc le résultat de trois échauffements différents: 1° échauffement des électrodes; 2° échauffement du gaz renfermé dans le tube; 3° échauffement de l'enveloppe de verre.

Pour des pressions très petites, l'échauffement observé à l'électrode négative peut être attribué en grande partie à l'enveloppe, qui répand une vive clarté. Calculons quel devrait être l'échauffement d'une surface de 1^{cq} en supposant que toute la chaleur dégagée par la décharge se produise sur la paroi du tube; choisissons, dans ce but, l'observation sur les électrodes à pointes comprise sous la lettre *a* et relative à la pression *x*. La surface lumineuse du verre avait 5^{cq}; celle-ci dégageait par minute $0{,}77 \times 6{,}4 = 4{,}9^{cal}$, ce qui fait $0{,}98^{cal}$ par centimètre carré. Ajoutons, pour permettre une comparaison, que la chaleur rayonnée par le Soleil sur 1^{cq} de la surface terrestre égale 2^{cal} par minute. Si l'on songe que les décharges procédant de l'électrode négative ont une durée

excessivement courte (de beaucoup inférieure à $\frac{1}{1000}$ du temps total), tandis que les rayons du Soleil agissent d'une manière continue, on aura une idée de l'action calorifique de la décharge.

J'ai fait un grand nombre de mesures avec des électrodes de formes variées, pour déterminer l'influence de l'interruption du circuit sur la chaleur dégagée aux électrodes, mais sans obtenir des résultats constants. Le Tableau suivant renferme quelques observations semblables (F désigne la longueur de l'interruption du circuit) :

	−				
p.	F = 0.	2.	5.	10.	14.
14.4	0,74	»	0,66	»	»
6,2	0,39	0,33	0,43	0,42	»
2,4	0,34	0,58	0,68	0,46	»
1,2	0,43	»	0,59	0,77	0,90
x	1,26	1,15	1,4	1,35	»

	+				
p.	F = 0.	2.	5.	10.	14.
14,4	0,50	»	0,41	»	»
6,2	0,48	»	»	0,26	»
2,4	0,17	0,15	0,25	0,37	»
1,2	0,08	»	0,30	»	0,50
x	0,06	0,32	0,46	0,91	»

J'ai observé régulièrement que *l'échauffement produit par la décharge à l'électrode positive lorsque le circuit ne présente pas d'interruption est très faible, mais qu'il augmente rapidement lorsqu'on interrompt le circuit.*

Résumons les résultats obtenus pour l'échauffement lorsque le circuit ne présente pas d'interruption :

1° *La chaleur totale dégagée par la décharge diminue d'abord avec la pression, pour augmenter ensuite rapidement.*

2° *L'échauffement du tube diminue d'abord rapidement, puis augmente un peu.*

3° *Le dégagement de chaleur à l'électrode positive diminue d'abord rapidement, puis augmente un peu.*

4° *La chaleur dégagée à l'électrode négative diminue d'abord lentement, puis augmente rapidement.*

On voit que, dans les expériences où le circuit est continu, la chaleur dégagée par la décharge dans le tube tout entier varie parallèlement à l'échauffement observé à l'électrode négative.

Il résulte en outre des expériences relatives à l'électricité positive que les écarts des règles indiquées ci-dessus sont causés par les propriétés singulières de l'électricité positive, propriétés dont l'influence se fait particulièrement sentir lorsque la tension de la décharge ne correspond pas aux conditions particulières du tube, c'est-à-dire lorsqu'on augmente la quantité d'électricité de chaque décharge en interrompant le circuit ou d'une autre manière.

IV. — Mesures absolues.

J'ai fait quelques expériences dans le but de déterminer la chaleur dégagée dans l'unité de longueur d'un tube capillaire par le passage d'une quantité d'électricité égale à l'unité.

Le calorimètre était un tube de verre rempli d'eau ; la longueur du tube capillaire en contact avec l'eau était de $9^{mm},4$, et son diamètre mesurait $0^{mm},58$. Le poids réduit en eau du calorimètre rempli était de $16^{gr},2$. En réduisant comme précédemment les températures à une déviation du galvanomètre de $0^{m},100$ et à une minute, on obtient :

p.	+	—
15,5	1,09	1,01
5,5	0,50	0,37

Le nombre des décharges était en moyenne de 60000 par minute sous la pression $p = 15^{mm},5$ et de 144000 sous la pression $p = 5^{mm},5$.

Il s'agissait d'abord de réduire les déviations du galvanomètre à l'unité du courant. On fit passer dans ce but, par le galvanomètre, le courant d'un élément thermo-électrique de cuivre et de maillechort, dont les soudures avaient les températures 13° et 29°,2. En introduisant dans le circuit les résistances de 0, 1, 2, 3 unités de Siemens, on obtint les déviations 122, 37, 21 et 15. D'après ces données, on trouve pour la résistance du galvanomètre et de l'élément thermo-électrique 0,43 unités de Siemens.

La force électromotrice de l'élément avait été déterminée auparavant par M. Eaton. Pour les températures des soudures, 15°,3 et 92°,5, il avait trouvé 0,0095 unités Siemens-Weber. Admettons que la force électromotrice soit proportionnelle à la différence des températures des soudures, ce qui nous est permis, vu le degré d'exactitude auquel nous prétendons : nous trouverons alors, pour une différence de 1°, 0,000125 unités Siemens-Weber. On obtient ensuite, en divisant par 11,6 (*voir* WIEDEMANN, *Galv.*, t. II, p. 2, § 1080), la valeur en unités Siemens-Daniell, égale à 0,0000108. M. Wild trouve pour la même quantité 0,00001108. La différence de ces chiffres s'explique par la grande influence de la structure des métaux sur leurs forces électromotrices.

La différence de température des soudures étant de 16°,2 dans mes expériences, la force électromotrice correspondante sera donc $0,0000108 \times 16,2$; par conséquent, une déviation de $0^{m},122$ répondra à une intensité de courant de $\dfrac{0,0000108 \times 16,2}{0,43}$ unités Daniell-Siemens, et une déviation de $0^{m},100$ à une intensité du courant de

$\frac{0,0000108 \times 16,2 \times 100}{0,43 \times 122} = 0,000334$ unités Daniell-Siemens [1].

Si l'on désigne maintenant par t l'élévation de la température du calorimètre, par W son poids réduit en eau, par l la longueur du tube capillaire en contact avec l'eau du calorimètre, on obtiendra, pour la chaleur dégagée dans l'unité de longueur, $B = \frac{Wt}{l}$. Si donc nous admettons que cette quantité varie en raison directe de la quantité e de l'électricité en mouvement, nous trouverons, pour la chaleur dégagée par le passage de la quantité d'électricité égale à l'unité pendant l'unité de temps,

$$x = \frac{Wt}{le}.$$

En adoptant donc comme unités de longueur, de poids et de temps le centimètre, le gramme et la minute, et comme unité de courant celle de Daniell-Siemens, on obtient pour x les valeurs suivantes :

p.	+	—
15,5	5600	5200
5,1	4600	3400

On voit que la quantité de chaleur dégagée par la décharge est considérable; les valeurs du potentiel électrique avant et après la décharge doivent donc varier beaucoup : c'est ce que prouvent les considérations suivantes.

Pour chaque équivalent de zinc ($32^{gr},6$) qui se dissout dans la pile de Daniell, la chaleur dégagée est de 23900^{cal}. Or un courant dont l'intensité est égale à 1 en unités Daniell-Siemens séparerait par seconde $0^{mgr},0116$ d'hydro-

(1) Par une faute dans la détermination des constantes du galvanomètre, il s'est glissé dans les chiffres donnés dans l'original allemand une grave erreur que nous avons corrigée dans la traduction. (L'Auteur.)

gène, soit par minute $0,0116 \times 60 \times 32^{mgr},6 = 22^{mgr},7$ de zinc.

La totalité de la chaleur que puisse fournir un tel courant est donc de $\frac{0,0227}{32,6} \times 23900 = 160^{cal}$, soit $\frac{1}{30}$ de la chaleur indiquée ci-dessus. Or le tube capillaire avait environ 1^m de longueur, de façon que, sans compter l'échauffement des électrodes, l'unité d'électricité fournissait environ $50\,000^{cal}$.

On peut aussi calculer d'après les données de l'expérience la température du gaz pendant la décharge, en supposant que toute la chaleur dégagée ait servi à élever la température du gaz, sans fournir un travail intérieur, et que la décharge ait une durée si courte que les pertes de chaleur par rayonnement ou conductibilité soient insensibles.

Si l'on désigne par T la température la plus élevée du gaz, par c la chaleur spécifique [1] de l'unité de poids, par s le poids spécifique du gaz à 760^{mm}, par p la pression pendant l'expérience, par V le volume dans l'unité de longueur du tube capillaire, par z le nombre des décharges dans une minute, par W le poids réduit en eau du calorimètre et enfin par t l'élévation de température observée, on a

$$\frac{\mathrm{T} c s p \mathrm{V} z}{760} = \mathrm{W} t.$$

---

(1) On a pris pour chaleur spécifique celle sous pression constante, car l'échauffement du gaz est en effet accompagné d'une dilatation sensible, comme le prouve l'expérience suivante. Si l'on soude aux deux extrémités d'un tube capillaire deux tubes de grand diamètre portant des électrodes, et si l'on fait passer par ce tube des décharges dont on augmente peu à peu l'intensité jusqu'à ce que l'hydrogène renfermé dans le tube capillaire paraisse comme une ligne rouge très brillante, on remarque que cette ligne dépasse de $0^m,002$ à $0^m,003$ l'extrémité du tube capillaire, comme si le gaz coloré était refoulé dans les tubes voisins.

Or, d'après les observations, les valeurs de T sont

p.	+	—
15,5................	1977	1830
5,1................	1148	849,2

La température du gaz n'est donc pas très élevée dans ces tubes étroits; dans un tube dont la section est dix fois plus grande, la température ne dépasserait guère 100°. Cela confirme en tout point l'un des résultats de nos premières expériences, savoir que les gaz traversés par des décharges électriques sont le siège de phénomènes lumineux sans élévation correspondante de température.

V. — Relations entre les phénomènes spectroscopiques, la chaleur dégagée et la quantité d'électricité en mouvement.

Je me suis occupé dans un seul cas de la recherche des relations entre les quantités d'électricité traversant un gaz sous une pression connue, la chaleur dégagée et les variations du spectre qui en sont la conséquence. J'ai cherché à déterminer quelle est *la dépense d'énergie nécessaire pour transformer le spectre à bandes de l'hydrogène dans le spectre à raies*.

Voici comment on a procédé dans ces recherches. On entoure d'un calorimètre la partie capillaire d'un tube à décharges, et l'on observe le spectre dans la partie du tube capillaire la plus voisine du calorimètre au moyen d'un spectroscope dont la fente est horizontale; puis on interrompt le circuit : le spectre à bandes disparaît et fait place au spectre à raies. Si l'on augmente peu à peu la distance des deux boules du micromètre électrique à partir de zéro, les bandes du spectre deviennent de plus en plus brillantes; mais on remarque cependant à côté d'elles les

trois raies caractéristiques; puis le fond s'obscurcit peu à peu, tandis que l'intensité lumineuse des raies de l'hydrogène augmente toujours; enfin les bandes disparaissent subitement. Cette transition est si brusque, que l'œil peut la percevoir même sans l'aide du spectroscope. M. Wüllner a déjà observé la marche de ce phénomène. Après avoir mesuré la longueur de l'interruption du circuit, on observait l'échauffement du calorimètre et le nombre des décharges. On peut d'après ces données calculer le dégagement de chaleur correspondant à une décharge, et l'on obtient enfin, en divisant par la pression correspondante du gaz, la quantité de chaleur dégagée sous la pression de 1^{mm}.

Soient

a l'échauffement du calorimètre produit en une minute par le passage d'un courant qui donne une déviation de $0^m,100$;
z le nombre des décharges que fournit le même courant pendant une seconde;
W le poids réduit en eau du calorimètre;
p la pression;

L'expression

$$A = \frac{a}{z.60p} W$$

représentera la quantité de chaleur nécessaire pour transformer le spectre à bandes dans le spectre à raies, en admettant toutefois que la quantité de chaleur correspondant à un volume donné varie en raison directe de la pression. On a opéré sur deux tubes dont les diamètres étaient de $0^{mm},304$ et $0^{mm},183$. Toutes les observations sont indiquées, dans le Tableau suivant, dans l'ordre même des expériences. Les longueurs des tubes capillaires en contact avec le liquide des calorimètres étaient de $0^m,042$, les poids réduits en eau de ces derniers étaient $11^{gr},84$ et $12^{gr},08$. On a marqué

d'un astérisque quelques nombres dont la valeur est sûrement trop petite, la machine ne fournissant pas, au moment de l'observation, l'électricité nécessaire à la transformation du spectre lorsqu'on interrompt le circuit. Je n'en ai pas tenu compte dans la moyenne.

I.

p.	*a.*	*z.*	A.
5,8.......	0,50	166	0,0000086*
2,2.......	0,28	184	0,0000116
0,9.......	0,19	181	0,0000191
15,3.......	0,745	100	0,0000081*
5,4.......	0,50	96	0,0000158
2,1.......	0,28	160	0,0000139
0,9.......	0,21	233	0,0000167
	Moyenne.....		0,0000155

II.

p.	*a.*	*z.*	A.
9,4.......	0,52	250	0,00000369*
3,6.......	0,26	200	0,00000615
1,7.......	0,20	270	0,00000726
6,2.......	0,35	160	0,00000587
14,1.......	0,60	133	0,00000533
	Moyenne.....		0,00000565

Deux observations faites sur le premier tube sous les pressions de $2^{mm},2$ et de $0^{mm},7$, lorsque les bandes du spectre étaient encore très distinctes, ont fourni les valeurs $A = 0,0000052$ et $A = 0,0000057$.

Les différences entre les valeurs de A des n^os I et II sont parfaitement explicables par les difficultés et les erreurs inévitables de l'expérience. Il ressort de ces observations que l'énergie que doit fournir la décharge pour opérer la transformation du spectre à bandes de l'hydrogène dans le spectre à raies est indépendante de la pression.

La longueur des deux tubes étant la même, le rapport des quantités de chaleur nécessaires à cette même transformation dans les tubes I et II pour l'unité de section est

$$\frac{(0,183)^2\,0,0000155 \times 11,84}{(0,304)^2\,0,00000565 \times 12,08} = \frac{617 \times 10^{-8}}{631 \times 10^{-8}} = 0,979.$$

Ce chiffre s'écarte moins de l'unité qu'on pouvait s'y attendre, vu la difficulté des expériences. Nous pouvons donc dire que *la chaleur que la décharge doit fournir à l'unité de poids du gaz pour opérer la transformation du spectre à bandes dans le spectre à raies est indépendante de la pression et du diamètre du tube.*

Rien de plus facile d'ailleurs que de calculer 1° *la quantité de chaleur nécessaire à cette transformation pour* 1^{gr} *d'hydrogène et* 2° *la quantité d'électricité correspondant à toutes les pressions du gaz*. Le poids réduit en eau du calorimètre I est $11^{gr},84$; l'augmentation de la température correspondant à chaque décharge est égale à 0,0000155. La longueur du tube capillaire en contact avec l'eau du calorimètre est de $0^{m},042$; donc la quantité de chaleur dégagée par la décharge dans l'unité de longueur équivaut à

$$\frac{11,84 \times 0,0000155}{4,2} \text{ calories.}$$

Or le volume du gaz contenu dans l'unité de longueur du tube capillaire, dont la section est $0^{cq},0029$, est $0^{cc},0029$, et le poids de ce volume à la pression de 1^{mm} est $\frac{1}{760} \cdot \frac{1 . 0,0029 . 0,069}{773,38}$ grammes. Donc la quantité de chaleur nécessaire à la transformation est égale à

$$\frac{11,84 \times 0,0000155 \times 760 \times 773,3}{4,2 \times 0,0029 \times 0,069} = 128300^{cal}.$$

Calculons encore la quantité d'électricité nécessaire pour chaque millimètre carré de section.

Si nous choisissons, par exemple, l'observation sous la

pression de $2^{mm},2$ dans le premier tube, le nombre des décharges correspondant à une déviation du galvanomètre de $0^{m},100$, lorsque le spectre à bandes fait place au spectre à raies, est d'environ 200, ce qui fait par décharge une déviation de $0^{mm},5$.

L'électricité traversant une section de $0^{mmq},29$, on aura par millimètre carré une quantité d'électricité correspondant à une déviation de 1,73, soit de 0,0000058 unités Daniell-Siemens.

VI. — Expériences sur les phénomènes de la décharge dans les gaz très raréfiés.

1. MM. Reitlinger et Urbanitzky [1], Spottiswoode [2] et d'autres ont observé que, lorsqu'on approche la main d'un tube de Geissler rempli d'un gaz très raréfié ou qu'on le touche, la décharge est déviée. J'ai constaté depuis que l'électricité positive joue le rôle principal dans ce phénomène et que les parois intérieure et extérieure du tube répandent alors une lueur verte. J'ai montré depuis, par des expériences ultérieures [3], que la partie du tube que l'on met ainsi en communication avec le sol se comporte comme une électrode négative.

On remarque en effet :

1° Que la paroi intérieure répand une lueur rougeâtre très faible, il est vrai, mais fournissant un spectre tout à fait analogue à celui de l'auréole lumineuse qui entoure l'électrode négative.

2° Que la décharge déviée de la paroi d'une électrode positive ou isolée donne une image qui, sur la paroi opposée, change de place lorsqu'on approche un aimant.

---

(1) Reitlinger et Urbanitzky, *Beibl.*, t. I, p. 416; 1877.
(2) Spottiswoode, *Beibl.*, t. III, p. 643; 1879.
(3) E. Wiedemann, *Wied. Ann.*, t. IX, p. 157; 1880.

3° Si l'on emploie l'appareil représenté par la *fig.* 10 (*Pl. II*), qu'on relie *a* au pôle positif de la machine, *b* au pôle négatif, et si l'on touche la paroi en *d*, il se forme en *f* une ombre amplifiée de *b*, telle qu'en projette une électrode négative d'une autre électrode de même signe. M. Goldstein ([1]) a étudié en détail les propriétés de cette dernière ombre.

On peut cependant faire perdre toute sensibilité à la décharge, ainsi que l'a déjà remarqué Spottiswoode ([2]). C'est ce que démontre d'une manière frappante l'expérience suivante. Autour d'un tube d'environ 5^m de longueur sur $0^m,005$ de diamètre, on enroule en hélice, sur une longueur d'environ $0^m,5$, un ruban de feuille d'étain. Lorsqu'on interrompt le circuit pour rendre la décharge sensible et que la feuille d'étain communique avec le sol, on observe sur la paroi opposée au ruban une hélice phosphorescente tout à fait semblable, qui diminue d'intensité à mesure qu'elle s'éloigne de l'électrode positive et finit par s'éteindre complètement. On peut alors toucher le tube à plus de 2^m de l'électrode positive sans qu'il se produise de fluorescence sensible. Il semble que la décharge ait perdu tout pouvoir phosphorescent.

Il est digne de remarque que la lumière phosphorescente du verre a plus d'éclat dans les tubes adjacents et fermés (*Pl. II, fig.* 6) que dans le tube principal traversé dans toute sa longueur par la décharge.

2. J'ai fait en outre quelques expériences pour voir si la décharge négative qui produit la phosphorescence du verre (les rayons de la cathode) se propage en ligne droite. J'ai employé dans ce but l'appareil représenté par

---

([1]) GOLDSTEIN, *Berl. Ber.*, p. 284; 1876. J'ai trouvé dernièrement que les phénomènes 1°, 2° et 3° ont déjà été observés en partie avant moi par M. Goldstein, dont les observations m'avaient échappé.

([2]) Comme celui-ci a toujours expérimenté avec des tubes très courts, on ne sait jamais quelle est, dans les phénomènes, l'influence des électrodes elles-mêmes.

la *fig.* 11 (*Pl. II*). Lorsque *a* était négatif, *b* positif et l'angle en *m* égal à 30°, la décharge, partant de *a*, se propageait dans la direction *as*, touchait la paroi en *s* en l'éclairant vivement, puis se dirigeait vers le coude *m*, où l'on remarquait une vive lumière verte, tandis que les parties du tube situées entre *s* et *m*, *m* et *l* étaient à peine éclairées. En face de l'embouchure du tube *sml*, sur la paroi *d*, apparaissait une tache verte au milieu de laquelle l'électrode *e* projetait une ombre très nette.

Cette tache ne pouvait être l'effet de diverses réflexions à l'intérieur du tube *sml*, comme le prouvent les deux faits suivants : 1° lorsque la décharge positive ne produisait pas de lumière verte, la tache était invisible ; 2° la tache était déviée par un aimant.

Quand l'angle formé en *m* dépassait 45° et que le tube *ml* avait une assez grande longueur, la tache, qui était d'abord assez faible, devenait fort brillante dès qu'on touchait les parties du tube voisines de *a*. Dans ces circonstances, la décharge n'obéissait que faiblement à l'aimant et n'était modifiée en aucune manière lorsqu'on touchait le tube en un point distant de *a*.

S'agit-il ici d'une déviation réelle de la décharge, ou ces phénomènes sont-ils l'effet de circonstances secondaires ? C'est ce que de nouvelles recherches doivent encore démontrer.

Il est possible que la paroi en *m*, se transformant en électrode négative, dévie ainsi les rayons. Cette manière de voir est confirmée par ce fait que, si l'on place un bâton de verre ou une lame métallique isolée dans le chemin parcouru par les rayons émanant d'une électrode plane, on voit que les rayons divergent dans le voisinage de ces obstacles, comme si ces derniers remplissaient le rôle d'une électrode négative. La divergence augmente quand il y a une interruption dans le circuit.

3. J'ai cherché à voir si les décharges négatives qui

produisent la phosphorescence peuvent traverser la décharge ordinaire. L'expérience suivante en fournit la preuve.

La *fig.* 12 (*Pl. II*) représente l'appareil employé à cet effet. L'électrode *a* est terminée par un plan, l'électrode *b* par une pointe ; *a* étant négative et *b* positive, on remarque en *m* une tache verte correspondant à l'ouverture du tube en c_1, bien que le tube répande en *c* une lumière violette semblable à celle que l'on observe dans les tubes que ne traversent pas les rayons de la cathode.

Il m'a été impossible d'observer une différence de temps entre l'apparition de la lumière violette et de la tache verte, une expérience entreprise dans ce but n'ayant fourni aucun résultat certain, à cause de la faible intensité de la lumière en *c*.

4. J'ai aussi fait quelques expériences pour voir si la vitesse de propagation des rayons de la cathode a une valeur commensurable. Le tube à décharges, dont l'une des électrodes se terminait par un plan, avait 1^m de long. La décharge le traversait d'un bout à l'autre sous une pression convenable. Je n'ai pu constater au miroir tournant aucune différence de temps entre l'apparition de la lumière phosphorescente aux deux extrémités du tube.

5. Quant à l'influence de la forme des électrodes sur le nombre des décharges et la tension électrique nécessaire à leur production, les expériences suivantes peuvent fournir quelques éclaircissements.

Un tube communiquant avec la pompe se recourbe en quatre branches, auxquelles on a soudé : 1° le tube représenté par la *fig.* 11 (*Pl. II*) de l'extrémité *a* jusqu'en *m* ; 2° le tube représenté par la *fig.* 10 ; 3° un appareil semblable à celui de la *fig.* 11, mais portant en *b* un plan métallique parallèle à *a*. On fait le vide dans tout le système jusqu'à ce que la lumière verte qui s'y produit ait atteint son

maximum d'éclat, puis on observe les images dans le miroir tournant.

1° L'aspect du tube représenté par la *fig.* 10 (*Pl. II*) ne change pas lorsqu'on fait communiquer avec le sol l'électrode positive ou l'électrode négative; la bande verte que présente le miroir tournant est continue.

2° L'appareil portant les deux plans parallèles fournit une image analogue.

3° L'image de l'appareil représenté par la *fig.* 11 (*Pl. II*) est continue lorsque l'électrode terminée par un plan est négative; quand elle est positive, on voit apparaître le phénomène indiqué par la *fig.* 13.

Ce dernier consiste dans quelques images très nettes et très lumineuses, *b* et *d*, précédées par l'image d'une décharge beaucoup plus faible, *aacc*, dont les extrémités sont aussi très nettes et dont l'intensité lumineuse est à peu près uniforme. Lorsqu'on augmente la vitesse des plateaux de la machine électrique, l'aspect ne change pas; mais, si l'on touche de la main la paroi extérieure du tube, les bandes larges se décomposent en raies distinctes. Il est probable que ces phénomènes résultent de la présence d'électricité libre sur le tube à décharges.

On voit que, pour les *pressions très petites*, non seulement le nombre, mais aussi le mécanisme des décharges, varie suivant la forme des électrodes.

6. Pour mesurer l'influence des rayons de la cathode (émanant de l'électrode négative) sur l'intensité du courant, j'ai placé dans un tube dont les électrodes étaient distantes d'environ $0^{m},40$ une lame de mica mobile autour d'un axe, au moyen de laquelle on pouvait à volonté obstruer le passage des rayons ou le rétablir, sans qu'il fût nécessaire pour cela d'interrompre le courant. Dans le premier cas, les rayons de la cathode étaient interceptés; dans le second, ils se propageaient sans rencontrer d'obstacle

d'une électrode à l'autre. L'intensité du courant n'a pas varié pendant l'expérience.

7. M. Reitlinger [1] a démontré qu'en approchant un aimant de l'électrode négative on peut augmenter le nombre des stratifications lumineuses qui entourent l'électrode positive. Les stratifications les plus rapprochées de l'électrode négative s'avancent alors, tandis qu'on en voit paraître de nouvelles autour de l'électrode positive. J'ai constaté que la distance réciproque des couches lumineuses superposées ne varie pas sensiblement pendant cette expérience.

Lorsque toutes les stratifications avaient disparu par suite d'une évacuation prolongée, j'ai réussi à les faire paraître de nouveau en rapprochant un aimant de l'électrode. Ce phénomène est frappant quand l'électrode positive se termine par une pointe; on voit alors les stratifications s'en détacher successivement. Ajoutons que ces phénomènes n'apparaissent dans toute leur netteté que lorsque le circuit ne présente pas d'interruption.

VII. — Action des différentes sources d'électricité.

La *machine électrique* fournit évidemment les conditions d'expérience les plus simples. L'électricité, développée d'une manière continue, se rend aux électrodes, où elle s'accumule jusqu'à ce que sa tension suffise à la décharge; l'étincelle jaillit et le jeu recommence. L'électricité dont les plateaux, les fils conducteurs, etc., sont chargés s'écoule si rapidement, que la décharge peut être considérée comme instantanée. Dans quelques cas seulement, sous des pressions minimes, une étincelle se décompose en une série de décharges partielles.

Nos expériences exigent des décharges instantanées, car,

---

[1] Reitlinger, *Wien. Anzeig.*, p. 795; 1876.

dans ce cas seulement, on peut admettre que pendant la décharge il n'y ait pas transmission à l'extérieur de la chaleur dégagée. Les quantités d'électricité fournies par la machine Töpler suffisent d'ailleurs amplement à toutes les mesures calorimétriques et ne sont pas d'ailleurs trop fortes pour rendre impossible l'observation des images au miroir tournant. Il est, de plus, fort avantageux de pouvoir varier à volonté l'intensité du courant en réglant simplement la vitesse de rotation de la machine sans modifier le circuit. On évite ainsi toutes les complications que l'augmentation de la résistance du circuit apporte dans les phénomènes de la décharge.

L'interruption du circuit ne modifie pas d'une manière sensible les conditions de l'expérience et n'agit que sur la quantité d'électricité correspondant à chaque décharge.

Il en est tout autrement des décharges que fournit la *machine de Ruhmkorff* (¹). Chaque interruption du courant est accompagnée d'une série de décharges dont l'intensité diminue rapidement. On reconnaît facilement au miroir tournant que plusieurs d'entre elles traversent les tubes à décharges. Chacune de ces décharges partielles a une certaine durée; l'électricité, ne parvenant que peu à peu de la bobine d'induction aux électrodes, donne lieu à une série de décharges discontinues. Il résulte de ces circonstances que la décharge ne présente pas au miroir tournant une image analogue à celle des décharges de la machine électrique, c'est-à-dire une raie nette et brillante, mais plutôt des bandes lumineuses d'intensité variable.

L'échauffement total dans le tube à décharges est toujours en rapport avec la quantité d'électricité en mouvement et indépendant de la quantité d'électricité de chaque

---

(¹) Consulter là-dessus aussi G. Wiedemann, *Pogg. Ann.*, t. CLVIII, p. 286; 1876.

décharge, ce qui explique aussitôt le résultat de MM. Naccari et Bellati [1].

D'ailleurs, il faut aussi tenir compte de l'influence de la pression du gaz sur la tension aux électrodes; cette dernière variant, le nombre des décharges secondaires sera modifié, en sorte que pour les pressions élevées on n'aura plus que la décharge principale.

Il résulte de ces considérations que la machine de Ruhmkorff ne saurait servir avantageusement à l'étude des phénomènes de la décharge et de ses propriétés optiques, car, les décharges secondaires dont la décharge principale est accompagnée ayant des intensités différentes, elles donneront lieu à des phénomènes optiques différents; tandis que les unes fourniront le spectre à raies, les autres donneront un spectre à bandes, etc.

Les mêmes remarques sont applicables aux décharges fournies par de fortes *batteries de bouteilles de Leyde*. Ici cependant il faut tenir compte d'un nouveau facteur. Une partie de la quantité considérable d'électricité correspondant à chaque décharge se répand sur les tubes et ne s'écoule que peu à peu, ainsi que le prouve la luminosité des tubes. Cette circonstance acquiert une influence remarquable lorsqu'on fait passer la décharge par un tube d'environ 30^m de longueur.

Quant aux *piles* de grande intensité dont M. Hittorf a fait usage dans ses belles recherches, il faut d'abord examiner si le gaz retourne à l'état initial entre chaque décharge. Afin de ne pas compliquer inutilement le raisonnement, nous remplacerons le tube par deux plans parallèles indéfinis. Soient A la température du gaz pendant la décharge, c la distance des deux plans dont la température est maintenue à 0°. Désignons par u la température des différents points situés entre les deux plans,

---

(1) Naccari et Bellati, *Beibl.*, t. II, p. 720; 1878.

par x leur distance à l'un de ces plans, enfin par t le temps; nous aurons alors pour le flux de chaleur l'équation différentielle

$$\frac{du}{dt} = a^2 \frac{du^2}{dx^2}.$$

dans laquelle a^2 est une constante,

$$u = f(x) = \mathrm{A} \quad \text{pour } t \leqq 0$$

et

$$u = 0 \quad \text{pour } x = 0 \quad \text{et} \quad x = c.$$

Donc, si r est un nombre entier, on aura, pour u,

$$u = 4\mathrm{A} \sum_{r=0}^{r=\infty} \frac{e^{-a^2\left[\frac{(2r+1)\pi}{c}\right]^2 t}}{(2r+1)\pi} \sin \frac{(2r+1)}{c} \pi x.$$

Considérons seulement la température u au milieu du plan; on a, dans ce cas, $x = \frac{c}{2}$. Le développement en série donnera, si nous ne tenons compte que du premier terme

$$u = 4\mathrm{A} \frac{e^{-\frac{a^2\pi^2}{c^2} t}}{\pi}.$$

D'après Stefan (¹), on a pour l'air à la pression p en millimètres la valeur

$$a^2 = \frac{0,25.760}{p} \frac{cm}{sec}.$$

Choisissons une pression $p = \frac{1}{100}$ d'atmosphère répondant aux conditions moyennes de nos expériences; nous aurons $a^2 = 25$. En introduisant ces constantes dans l'expression de u, on obtient la valeur approchée

$$u = 1,3\,\mathrm{A} e^{-245 \frac{t}{c_2}}.$$

(¹) STEFAN, *Wien. Ber.*, 2ᵉ série, t. LXV, p. 45; 1872. — KUNDT et WARBURG, *Pogg. Ann.*, t. CLVI, p. 194; 1875.

Considérons maintenant deux tubes dont l'un a environ $0^m,01$, l'autre $0^m,001$ de diamètre; on aura, si A_1 et A_2 désignent les températures initiales,

$$u' = 1,3\,A_1 e^{-245t}, \quad u'' = 1,3\,A_2 e^{-245\times 100t}.$$

Si l'on fait le calcul en négligeant le facteur 1,3, on trouve que, au centre du tube de $0^m,01$ de diamètre, l'élévation de température est de $\frac{1}{11}$ au bout de $\frac{1}{100}$ de seconde et de $\frac{1}{1,3}$ au bout de $\frac{1}{1000}$ de seconde; tandis que dans le tube de $0^m,001$ de diamètre les mêmes variations de la température ont déjà lieu au bout de $\frac{1}{10000}$ et de $\frac{1}{100000}$ de seconde. Admettons que le gaz renfermé dans le tube étroit ait atteint, par suite de la décharge, la température de 1000°, condition tout à fait réalisable; on obtiendra, en négligeant de nouveau le facteur 1,3, pour les températures θ correspondant aux intervalles de temps t, les valeurs suivantes, qui n'indiquent, il est vrai, que l'ordre de grandeur des valeurs réelles :

$$\begin{array}{lllll} t = 10^{-6}, & 10^{-5}, & 10^{-4}, & 10^{-3}, \\ \theta = 980, & 815, & 133, & 1,4 \times 10^{-6}. \end{array}$$

Si l'on a donc 1000 décharges par seconde, le gaz retourne à l'état primitif entre chaque décharge; mais, si l'on en a 100 000 il n'en sera pas ainsi.

Ces considérations ne s'appliquent cependant qu'aux phénomènes de la décharge dans un tube capillaire, où l'on remarque parallèlement à l'effet lumineux un accroissement considérable de la température. On n'a pas constaté sûrement de phosphorescence dans un tube semblable après la décharge. De même, dans les tubes de grand diamètre, l'expérience nous montre, contrairement à la théorie, qu'il n'y a point de phosphorescence. Nous reviendrons sur ce point.

Les considérations ci-dessus ne nous indiquent naturellement que l'ordre de grandeur des facteurs dont il faut

tenir compte; une discussion plus exacte est impossible, vu le peu de sûreté qu'offrent les mesures des constantes. On pourrait calculer d'une manière tout à fait analogue les facteurs relatifs au rayonnement du gaz.

Les expériences de mon père, de M. Röntgen et mes propres expériences ont prouvé que, tant que la production d'électricité est modérée, la décharge a lieu à une tension déterminée, et que l'électricité se transmet par décharges successives presque instantanées. Les piles de grande intensité fournissant très vite la quantité d'électricité nécessaire à la décharge, il s'agit de savoir si l'on a dans ce cas des décharges discontinues ou continues.

Un élément de M. Hittorf fraîchement monté fournit un courant maximum capable de réduire $90^{mgr},2$ d'argent par minute (1).

Le courant fourni par la machine de Töpler donnait une déviation de $0^{m},100$ au galvanomètre, soit de 0,0006 unités Daniell-Siemens, de façon qu'il aurait pu réduire environ $77 \times 0^{mgr},0006$ d'argent. Ce dernier courant est donc $\frac{90,2 \times 10000}{77 \times 6}$ ou environ 2000 fois plus faible que le courant employé par M. Hittorf. Or, pour un éloignement assez considérable des électrodes, j'ai obtenu environ 2000 décharges dans un tube capillaire, sous une pression de 5^{mm}. Si donc on remplace la machine électrique par la pile de M. Hittorf, on aura, dans ces conditions,

$$2000 \times 2000 = 4000000$$

de décharges par seconde. Si la partie du tube capillaire dont on considère l'image au miroir tournant a $0^{m},001$ de diamètre et si le miroir fait 100 tours par seconde, l'observateur et le tube se trouvant chacun à $0^{m},50$ du miroir, la vitesse avec laquelle l'image paraîtra se mouvoir

(1) Hittorf, *Wied. Ann.*, t. VII, p. 557; 1880.

sera $1000 \times 100 \times 2 \times 3^{mm},14$, soit de $600\,000^{mm}$ par seconde, c'est-à-dire que sur chaque millimètre du chemin parcouru par l'image on aura six décharges superposées. D'ailleurs, comme l'impression lumineuse de la rétine a une durée de plus de $\frac{1}{7}$ de seconde, nous voyons simultanément les images correspondant à 14 tours du miroir, de façon que chaque millimètre de l'image est recouvert par quatre-vingt-quatre images superposées.

Dans les tubes à décharges de M. Hittorf, les électrodes étaient beaucoup plus rapprochées et les pressions plus petites que dans le nôtre, de façon que le nombre des décharges devient encore plus fort.

Les décharges étant si rapprochées, l'intensité lumineuse et calorifique ne s'évanouit pas dans l'intervalle, de sorte que les images s'élargissent, ce qui rend impossible toute conclusion relative à la continuité ou discontinuité des décharges.

Le critérium même indiqué par M. Hittorf pour reconnaître la continuité de la décharge, savoir l'insensibilité de celle-ci à l'approche de la main, est incertain, car les décharges discontinues de la machine de Töpler sont aussi à peu près insensibles lorsque le circuit est continu. En interrompant le circuit, on peut leur rendre plus ou moins de sensibilité.

Il est probable que dans la plupart des cas, et suivant les conditions d'activité de la pile, les décharges sont discontinues, ou qu'elles ont lieu de telle façon, que les plus fortes d'entre elles déterminent une série de décharges dont l'intensité va en diminuant.

Dans le cas même où les décharges seraient continues, je ne crois pas qu'elles puissent servir à l'analyse spectrale, vu que la température finale du gaz dépend des circonstances les plus diverses, dont l'influence ne peut être évaluée, comme, par exemple, des variations du pouvoir émissif avec la température, etc.

VIII. — Considérations théoriques.

Des faits que nous venons de rapporter et d'autres que nous citerons dans la suite, nous concluons que la théorie de G. Wiedemann et Ruhlmann sur la propagation de l'électricité dans les gaz ne saurait être maintenue. En effet, d'après cette théorie, la décharge serait déterminée par un mouvement de translation des molécules, qui transmettraient l'électricité dont elles sont chargées aux molécules contre lesquelles elles viennent se heurter. Une théorie tout à fait analogue a servi à M. Crookes pour l'explication de phénomènes dont la plupart avaient été observés avant lui par MM. Hittorf et Goldstein. Cette théorie a pour conséquence que les molécules des gaz qui servent à la propagation de l'électricité doivent avoir une vitesse comparable à celle de l'électricité elle-même. Or, d'après les expériences de Wheatstone ([1]) sur les décharges dans les gaz, l'électricité se propage dans ce milieu avec une vitesse de plus de 200000^{m}, soit de 30 milles géographiques par seconde. Les molécules des gaz ne possèdent certainement pas une vitesse si considérable dans la direction du courant. M. de Zahn, observant les raies spectrales d'un tube de Geissler dont l'axe était d'abord parallèle, puis perpendiculaire à la fente du collimateur, ne remarqua aucun déplacement des raies, bien que la dispersion fût si forte, qu'on distinguait facilement $\frac{1}{40}$ de l'espace compris entre les deux raies D. Or, d'après le principe de Doppler, un déplacement de cette quantité aurait eu pour cause une vitesse de 1 mille géographique dans le sens de l'axe. Une vitesse de 30 milles aurait causé un déplacement à peu près égal à l'intervalle compris entre les deux raies D.

D'ailleurs, une augmentation pareille de la vitesse nor-

([1]) Wheatstone, *Pogg. Ann.*, t. XXXIV, p. 464; 1835.

male des molécules est en elle-même fort invraisemblable (²).

On pourrait, à ce qu il me semble, se représenter le phénomène de la décharge de la manière suivante. L'électricité fournie par la machine, et que nous pouvons considérer comme l'éther libre, se répand à la surface des électrodes, où elle est retenue par l'action des molécules du métal. La transmission par le gaz environnant ne peut avoir lieu que lorsque la tension électrique a atteint une certaine limite. Cependant l'électricité répandue dans le gaz produit une polarisation diélectrique, qui se manifeste par une déformation des enveloppes d'éther, lesquelles gardent la même orientation pendant la rotation des molécules.

La décharge ayant lieu, la variation subite de la polarisation électrique se transmet d'abord de l'électrode à l'éther entourant les molécules et y excite des vibrations.

En outre, il se produit peut-être une transmission d'électricité libre de molécule à molécule.

Nous avons un exemple de phénomènes semblables dans la fluorescence et la phosphorescence. Un rayon lumineux pénétrant dans un corps fluorescent engendre, dans les couches d'éther qui entourent les molécules, des vibrations dont l'énergie dépasse de beaucoup celle qui correspond à la température de ces corps. Dans ces deux cas, les vibrations de l'éther se communiquent peu à peu aux molécules mêmes en se manifestant par un dégagement de chaleur.

Considérons en effet deux molécules dont le mouvement oscillatoire est plus fort qu'il ne devrait être suivant le rapport des mouvements oscillatoire et translatoire exigé par la température. Si ces deux molécules viennent à se heurter, une partie du mouvement oscillatoire se transfor-

---

(¹) Dans un travail qui m'est parvenu pendant la correction des épreuves, M. Goldstein présente des considérations analogues à celles que j'ai développées antérieurement (*Wied. Ann.*, t. IX, p. 160) pour prouver qu'il n'y a pas transport de molécules dans la direction du courant. [Voir *Berl. Monatsbericht* (1880, 22 janvier).

mera en mouvement de rotation et de translation jusqu'à ce que l'état normal soit rétabli, c'est-à-dire jusqu'à ce que le rapport de ces deux mouvements corresponde à la température du gaz [1].

La température peu élevée des gaz rendus lumineux par la décharge est la preuve de l'existence d'un mouvement intra-moléculaire.

La transformation du mouvement oscillatoire dans le mouvement de translation est presque instantanée. Je viens de démontrer que, d'après les lois de la propagation de la

---

[1] Dans le Travail mentionné ci-dessus, j'ai comparé les phénomènes lumineux qui accompagnent la décharge dans les gaz à la fluorescence. M. Hittorf est d'avis que c'est plutôt à la phosphorescence qu'il faut les comparer. Ces deux termes ne sont cependant que deux expressions du même phénomène, car la fluorescence et la phosphorescence ne désignent que des degrés différents de la même propriété. Nous ne connaissons pas de fluorescence instantanée. La durée de l'effet lumineux dépend du rétablissement plus ou moins prompt de l'équilibre intra-moléculaire, c'est-à-dire de l'action exercée par les mouvements intérieurs des molécules sur leur mouvement relatif. Pour les corps solides, le retour à l'état normal n'est pas très rapide. L'amplitude des oscillations des molécules autour de leur position d'équilibre étant très petite, chaque molécule agira presque également sur les différentes parties d'une molécule voisine. C'est seulement ainsi qu'on peut s'expliquer les bandes d'absorption nettement dessinées des corps solides et la possibilité de faire interférer des rayons lumineux émis par un corps solide et ayant une grande différence de marche (voir *Wied. Ann.*, t. V, p. 500; 1878).

Il en est de même dans les liquides, où l'on observe, outre le mouvement translatoire, un mouvement vibratoire des molécules. En effet, s'il n'y avait point d'oscillations semblables, les lois des variations du frottement suivant la température seraient les mêmes pour les gaz et les liquides : or, tandis que le frottement augmente pour ceux-là suivant la température, il diminue pour ceux-ci.

Le temps pendant lequel les molécules d'un liquide oscillent librement est assez long et la transmission de l'énergie relativement assez lente. C'est dans les gaz, où tout dépend du chemin moyen des molécules, que la transformation des oscillations en chaleur et la propagation de cette dernière ont lieu le plus rapidement. Il s'agit donc, dans ce cas, plutôt de fluorescence que de phosphorescence. La fluorescence des gaz a, d'ailleurs, une durée au moins égale au temps moyen qui s'écoule entre deux chocs successifs de la même molécule.

chaleur dans un tube de $0^{m},01$ de diamètre, il y a encore, au bout de $\frac{1}{1000}$ de seconde, une assez grande partie de l'énergie initiale au centre du tube; néanmoins, la lumière qui en procède paraît, au miroir tournant, aussi discontinue que celle des tubes capillaires. On peut donc conclure de ce seul fait que la transformation du mouvement intra-moléculaire en chaleur est beaucoup plus rapide que la propagation de la chaleur elle-même dans les gaz.

Les vibrations excitées par le passage de l'électricité au travers des gaz ont parfois une intensité telle, qu'elles ont pour conséquence une décomposition des molécules en atomes, tout à fait analogue à celle qui accompagne l'action chimique des rayons lumineux sur le chlorure d'argent.

L'énergie nécessaire à la décomposition des molécules en atomes est fournie par l'électricité; les atomes se combinant de nouveau après la décharge, on observe un dégagement de chaleur correspondant au calorimètre.

La chaleur dégagée a-t-elle cette dernière combinaison pour unique cause? C'est ce que l'on ne saurait décider.

Il est possible qu'une première partie de l'électricité de la décharge excitant le mouvement vibratoire des molécules se transforme en chaleur et contribue ainsi à l'élévation de la température moyenne, en affaiblissant par là l'affinité chimique. L'électricité agissant toujours, les oscillations deviennent de plus en plus fortes et déterminent enfin la décomposition des molécules.

Il existe un parallélisme remarquable entre le dégagement de chaleur causé par la décharge électrique et celui qui provient de l'absorption d'un rayon lumineux qui passe au travers d'un milieu faiblement absorbant :

1° La quantité de chaleur développée par le passage d'un cône lumineux au travers d'un milieu faiblement absorbant est à peu près égale dans chaque section transver-

sale de ce cône; de même, la quantité de chaleur développée par la décharge est indépendante de la section.

2° Augmentons l'intensité du rayon lumineux, tout en abrégeant en proportion la durée de son action : la quantité absorbée sera la même dans les deux cas. De même, pour l'électricité, le dégagement de chaleur sera le même si l'on fait varier l'intensité des décharges en raison inverse de leur nombre.

3° Si nous augmentons l'absorption en concentrant la solution absorbante, le dégagement de chaleur augmente en proportion; de même aussi, la chaleur dégagée dans un gaz par le passage de l'électricité augmente en raison directe de la pression, la section étant invariable.

Il est donc fort probable que le transport d'énergie a lieu d'une manière analogue dans les deux cas et que les décharges consistent dans des vibrations qui se propagent dans les gaz en abandonnant aux molécules une partie de leur énergie. D'ailleurs nous devons admettre que l'amplitude des vibrations produites par le passage d'une quantité d'électricité égale à e est en raison directe de la racine carrée de e et non simplement de e.

Mais cette hypothèse ne suffit pas encore à l'explication de tous les phénomènes de la décharge, qui se distinguent des phénomènes optiques par les nombreuses perturbations dont ils sont affectés.

La plus importante des causes perturbatrices est sans doute la présence d'électricité libre à la surface des tubes; elle occasionne des phénomènes de polarisation des molécules du gaz, qui tantôt favorisent le dégagement de chaleur, tantôt l'affaiblissent. L'influence de l'électricité libre répandue sur les parois est surtout sensible dans les tubes de grand diamètre, dans lesquels le mouvement occasionné par la décharge est beaucoup moins violent que dans les tubes capillaires.

C'est peut-être à cette influence qu'il faut attribuer le

fait si intéressant, constaté par M. Hittorf, que la conductibilité d'un gaz traversé par des décharges est beaucoup plus grande dans une direction perpendiculaire à la direction de la décharge que dans toute autre direction.

Les propriétés si différentes des électricités positive et négative pourraient peut-être s'expliquer par la supposition que la propagation de l'électricité négative a lieu par une polarisation diélectrique seule, tandis que celle de l'électricité positive est en connexion avec la transmission de l'éther de molécule à molécule, ainsi que M. Ettingshausen (1) l'a déduit des expériences de M. Hall (2).

Tandis qu'à l'électrode négative la tension n'a qu'à mettre en jeu la polarisation diélectrique, elle aurait en outre, à l'électrode positive, à vaincre l'attraction existant entre les molécules et l'éther.

Les lois suivant lesquelles la décharge négative se propage ont beaucoup d'analogie avec celles de la propagation de la lumière. De chaque point de l'électrode négative se détache un faisceau de rayons faiblement divergents, qui se comporte à peu près comme un faisceau lumineux, dessinant des ombres, excitant la phosphorescence, etc.

Il ne faut pas cependant comparer l'électrode à une source lumineuse, mais plutôt à une surface parallèle à celle de l'onde lumineuse. En effet, dans la source lumineuse, les mouvements vibratoires des molécules varient à des instants très rapprochés d'une manière complètement indépendante de la direction, en sorte que l'onde lumineuse, composée de tous les points dont les oscillations sont isochrones, ne se forme qu'à une certaine distance du centre lumineux. A l'électrode, au contraire, la polarisation diélectrique possède en chaque point une certaine orientation et entre en action à tous les points à la fois.

---

(1) Ettingshausen, *Wien. Ber.*, t. LXXXI, 4 mars 1880.
(2) Hall, *Beibl.*, t. IV, p. 404; 1880.

Les molécules de la surface de l'électrode ne forment cependant pas l'onde proprement dite, car elles ne subissent pas les mêmes déformations que les molécules voisines de la paroi sur laquelle les rayons de la cathode engendrent la phosphorescence. Si l'on recouvre une partie de la paroi d'un tube à décharges au moyen d'une feuille métallique que l'on fait communiquer avec une machine d'induction, la paroi intérieure du tube devient alternativement électrode positive et négative.

Je n'ai cependant pas observé de phosphorescence sur cette partie du tube [M. Leonhard Weber (1) s'est servi dernièrement d'un procédé analogue pour l'étude des phénomènes de M. Hittorf].

La déviation de la décharge positive qu'on observe lorsqu'on relie avec le sol la paroi du tube serait l'effet d'une modification, apportée dans la distribution de l'électricité libre à la surface du tube, sur la tension électrique de la décharge positive. La paroi qui communique avec le sol joue le rôle d'une électrode négative. Quant à la manière dont les décharges partant des deux électrodes se combinent, c'est encore une question à résoudre.

J'ai mentionné ci-dessus un fait que j'ai prouvé antérieurement (2), savoir que les phénomènes produits par les rayons de la cathode ne peuvent résulter de la projection des particules. En effet, supposons que l'épaisseur d'une couche pareille de particules en mouvement égale $0^m,01$, c'est-à-dire qu'elle ait une masse considérable; il faudrait lui communiquer une vitesse d'au moins $100\,000^m$ ou davantage pour produire le dégagement de chaleur observé à l'électrode négative.

MM. Gintl (3) et Puluj (4) ont cherché à expliquer ces

(1) L. Weber, *Carl Repert.*, t. XVI, p. 240; 1880.
(2) E. Wiedemann, *Wied. Ann.*, t. IX, p. 157; 1880.
(3) Publication isolée.
(4) Puluj, *Wiener Anzeiger*, p. 76; 1880.

phénomènes par la projection des particules de la substance formant les électrodes; or, comme les électrodes d'aluminium ne paraissent pas subir de diminution sensible, la vitesse qu'on devrait attribuer aux particules détachées serait immense, ce qui est fort peu probable.

D'ailleurs tous les autres phénomènes observés paraissent s'expliquer par l'hypothèse de vibrations de l'éther douées d'une grande énergie. Ainsi l'action réciproque de deux rayons résulterait de la pression considérable existant à la surface de l'onde, etc.

Passons maintenant à l'examen des résultats que fournissent les observations rapportées ci-dessus. A la suite des recherches de MM. Lockyer, Lecoq de Boisbaudran, etc. (1), j'ai cherché à démontrer (2) que le spectre à bandes est engendré par les vibrations des molécules, tandis que le spectre à raies est produit par les vibrations des atomes. La chaleur nécessaire à la transformation du spectre à bandes dans le spectre à raies se compose : 1° de l'énergie absorbée par la décomposition des molécules en atomes; 2° de la chaleur servant à l'échauffement du gaz. Nous avons trouvé d'ailleurs qu'il faut 128000^{cal} rapportées au gramme pour décomposer les molécules comprises dans 1^{gr} d'hydrogène. Ce chiffre n'est qu'une approximation grossière, vu les nombreuses sources d'erreur dont les résultats sont affectés. La détermination plus exacte de cette quantité doit être réservée aux recherches ultérieures. Elle est, du reste, de l'ordre des quantités que l'on observe dans les combinaisons thermochimiques.

La connaissance des quantités de chaleur nécessaires à la décomposition des molécules des corps simples est sans doute d'une grande importance pour la Thermochimie.

---

(1) MAXWELL, *Electricity and Magnetism*, t. II, p. 391.
(2) E. WIEDEMANN, *Wied. Ann.*, t. V, p. 512; 1878.

Ainsi, dans la réaction la plus simple

$$HH + ClCl = 2HCl,$$

il y a trois effets thermochimiques à considérer : 1° l'absorption de chaleur résultant de la séparation de 2^{at} d'hydrogène; 2° celle relative à la séparation de 2^{at} de chlore ; 3° le dégagement de chaleur accompagnant la formation de 2^{mol} d'acide chlorhydrique.

On n'a déterminé jusqu'ici que le dégagement de chaleur résultant de la somme de ces trois effets. L'analyse spectrale fournit le moyen de mesurer séparément les deux premiers et d'obtenir ainsi la quantité réelle de chaleur dégagée par la combinaison chimique.

Si l'on admet, conformément aux expériences précédentes, que le spectre d'un gaz traversé par les décharges électriques varie suivant l'énergie communiquée par l'électricité en mouvement à chaque molécule, les relations qui existent entre la pression et la nature du spectre s'expliquent de la manière suivante :

Le nombre des molécules d'un gaz renfermé dans un tube à décharges s'accroît en même temps que la pression, tandis que, la quantité d'électricité en mouvement étant invariable, le nombre des décharges diminue à mesure que la pression augmente.

Il faut donc que l'énergie communiquée aux molécules par chaque décharge augmente aussi. On observe d'ailleurs que pour certaines valeurs de la pression la décharge se concentre et prend la forme d'une étincelle; comme elle n'affecte alors qu'un petit nombre de molécules, elle leur communique une grande énergie, capable d'opérer leur décomposition en atomes : on voit alors paraître le spectre à raies.

La pression diminuant, le nombre des décharges augmente, en sorte que l'énergie correspondant à chaque dé-

charge diminue; la décharge agissant alors à la fois sur un plus grand nombre de molécules comme sa section devient plus grande, l'énergie communiquée à chacune d'entre elles ne suffit pas pour en déterminer la décomposition : on n'observera donc, dans ce cas, que le spectre à bandes.

Si maintenant on interrompt le circuit, on augmente ainsi la quantité d'électricité de chaque décharge et par là l'énergie communiquée à chaque molécule : on verra reparaître le spectre à raies. Pour des pressions très petites, les phénomènes de la décharge présentent des complications dont on ne saurait aborder l'étude avant de posséder une théorie plus complète de la décharge.

Nous avons dit plus haut que le spectre à bandes ne se transforme pas subitement dans le spectre à raies, mais que l'on observe une transition continue de l'un à l'autre. Ce fait est parfaitement d'accord avec les déductions qu'on peut tirer de la théorie des gaz. En effet, parmi toutes les molécules d'un gaz, il en est toujours un certain nombre, dont les atomes sont dans un état vibratoire très voisin de la limite de la dissociation. Il suffit donc d'une légère impulsion communiquée aux atomes de ces molécules pour en déterminer la décomposition. Or la décharge communique aux atomes de nombreuses impulsions semblables : il n'est donc pas surprenant que les raies du spectre apparaissent même dans les tubes de grand diamètre sous l'influence d'un courant de faible intensité.

Mais il y a aussi des molécules pour la décomposition desquelles il faut une grande dépense d'énergie.

Le spectre à bandes persistera donc jusqu'à ce que les impulsions fournies par l'électricité aient atteint l'intensité nécessaire pour déterminer la décomposition de toutes les molécules.

Le fait que les décharges fournies par une machine d'induction présentent toujours le spectre à bandes à côté du spectre à raies s'explique d'une manière tout à fait ana-

logue, les décharges de cet instrument n'étant jamais simples, mais se composant d'une série de décharges dont l'intensité est très variable.

J'ai démontré ci-dessus que l'emploi d'électrodes de formes diverses ne modifie ni le dégagement de chaleur ni le nombre des décharges dans un tube capillaire. Il résulte de cette circonstance que, tant que les décharges sont discontinues, le spectre du gaz contenu dans un tube capillaire ne peut traverser toutes les phases qu'on observe dans un tube de grand diamètre, vu que l'intensité de la décharge ne descend jamais au-dessous d'une certaine limite qui dépend des conditions particulières du tube.

Si les électrodes sont très rapprochées, et que la pression soit telle que le transport de l'électricité se fasse uniquement par le gaz (sans production d'étincelle), l'énergie communiquée par la décharge aura sa moindre valeur, et l'on aura un spectre correspondant à ce minimum. La décharge se présente alors sous la forme d'un rayon cylindrique, de plusieurs millimètres de section, dans lequel se succèdent, à des intervalles très rapprochés, un très grand nombre de décharges.

L'énergie communiquée aux molécules est parfois si faible, que c'est à peine si l'on observe un effet lumineux. Pour obtenir dans ces conditions un spectre dont l'intensité lumineuse soit suffisante, il faut se servir de tubes de grand diamètre ou observer la lumière dans la direction de l'axe du tube.

En vue de comparer les spectres fournis par les décharges de la machine électrique avec ceux que l'on obtient par les décharges d'une machine d'induction, j'ai fait passer le courant de 4 éléments de Bunsen par une machine d'induction de Stöhrer, en introduisant dans le circuit un diapason interrupteur faisant 100 vibrations par seconde. L'un des pôles de la machine d'induction était relié au sol;

l'autre communiquait avec l'une des électrodes d'un tube à décharges. Avant de se perdre dans le sol, la décharge traversait encore le fil du galvanomètre, dont on mesurait la déviation.

La pression du gaz étant de 10^{mm}, j'observai une déviation de $0^{m},145$, ce qui donne une déviation de $1^{mm},5$ par décharge. L'intensité électrique de chaque décharge suffirait donc, dans ces conditions, pour opérer la transformation du spectre dans un tube de $0^{m},001$ à $0^{m},002$ de diamètre; mais, si l'on emploie un tube d'un diamètre dix fois plus fort, c'est-à-dire d'une section cent fois plus grande, il faudra, pour opérer la transformation, augmenter en proportion l'intensité électrique. La machine d'induction ne suffisant plus, on devra opérer avec une batterie électrique. Ces dernières conditions de l'expérience sont d'ailleurs défavorables à l'étude des phénomènes de la décharge, vu les nombreuses complications qui troublent les résultats.

A la suite d'une série d'expériences exécutées avec un grand soin, M. Wüllner a fait quelques objections à la manière de voir exposée ci-dessus, relativement à l'origine des spectres. Il prend l'azote pour point de départ. Cependant, comme il n'indique pas les valeurs simultanées de l'épaisseur de la couche lumineuse, de l'intensité de la décharge, de la pression et du dégagement de chaleur, on ne peut discuter en détail les faits sur lesquels M. Wüllner se fonde. L'apparition des bandes spectrales à côté des raies peut s'expliquer comme nous l'avons montré ci-dessus. Une objection que j'avais faite à la théorie de M. Wüllner vient d'être réfutée par les nouvelles expériences de Dewar et Scott. Il ressort toutefois d'une remarque de Lockyer que la transformation du spectre de l'hydrogène ne dépend pas de l'épaisseur de la couche lumineuse, vu qu'une couche de ce gaz n'ayant que quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur fournit les mêmes raies que la photo-

sphère, qui mesure plusieurs milliers de milles géographiques. D'ailleurs, s'il en était autrement, les gaz devraient avoir une absorption énorme pour les rayons lumineux, ce qui est contraire aux expériences de Gouy [1]. M. Wüllner tient, du reste, compte de l'élévation de la température.

Le but que je me propose dans mes recherches ultérieures est l'étude plus approfondie des phénomènes de la décharge suivant les méthodes que je viens de développer, en particulier la recherche des relations entre l'intensité des raies du spectre, l'intensité électrique et la quantité de chaleur dégagée.

Il nous importe, avant tout, de vérifier la loi énoncée ci-dessus, que l'on peut formuler plus généralement de la manière suivante :

Toute variation dans le spectre d'un gaz traversé par des décharges électriques a pour cause une variation de l'énergie communiquée à chaque molécule et est indépendante de la pression et du diamètre du tube.

NOTICE SUR LES TREMBLEMENTS DE TERRE RESSENTIS A SMYRNE DEPUIS L'ANTIQUITÉ LA PLUS RECULÉE JUSQU'AU 26 SEPTEMBRE 1880 [2];

Par M. CARPENTIN.

L'Asie Mineure se distingue, dans le continent asiatique, par la fréquence et l'intensité de ses tremblements de terre.

(1) Gouy, *Beibl.*, t. II, p. 349, 411 (1878); t. III, p. 611 (1879); t. IV, p. 476; 1880.

(2) Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 11 octobre 1880.

La plus grande catastrophe de ce genre dont on ait enregistré la date fut celle qui eut lieu sous le règne de Tibère, l'an 17 après J.-C. Douze villes de l'Asie furent renversées en une seule nuit (¹).

« L'an 262 de l'ère chrétienne, sous le règne de Gratien. Rhodes, la Lydie et l'Asie furent cruellement bouleversées (²). »

En ce qui concerne Smyrne, voici le résumé des principaux désastres volcaniques dont elle a été victime.

La ville fondée par Tantale, sur le mont Sipyle, vers 1450 avant J.-C., appelée *Navlochon* par Etienne de Byzance (³), *Tantalis Sipylus* par Pline, fut détruite, vers 1362 avant J.-C., par des tremblements de terre qui désolèrent cette contrée, transformèrent des marais en lacs et forcèrent Pélops, poursuivi par Ilus, à émigrer en Apie, qui devint le Péloponèse (aujourd'hui la Morée) (⁴).

En rapprochant les passages des auteurs anciens qui ont parlé de la disparition des villes du Sipyle, on est tenté d'admettre que Tantale aurait fondé, à peu près en même temps, ou successivement, deux villes : *l'une*, sur les hauteurs du Sipyle, « la *Tantalis Sipylus* de Pline, *capitale de la Méonie, engloutie dans le lac Sale* » (⁵), la même sans doute dont parle Pausanias, sous le nom d'*Idea*, en disant qu'elle « *disparut dans un gouffre ; des eaux sorties de la montagne changèrent ce gouffre en lac nommé Saloe, où l'on voyait encore les ruines de cette ville, avant que l'eau du torrent les eût tout à fait cachées* » (⁶);

(¹) Pline, *Histoire naturelle*, liv. II, ch. LXXXI-LXXXVI (trad. E. Littré). — Tacite, *Annales*, liv. II, ch. XLVII.

(²) Ch. Texier, *Asie Mineure* (*Univers pittoresque*, p. 330).

(³) Étienne de Byzance, *Σμύρνα*.

(⁴) Aristote, *Météorol.*, liv. II, ch. VIII. — Strabon, liv. I, ch. III, § 17, et liv. XII, ch. VIII, § 18. — B.-F. Slaars, *Étude sur Smyrne*, par Iconomos, p. 87-88, § 29-31.

(⁵) Pline, *Ouvrage cité*, liv. II, ch. XCIII, et liv. V, ch. XXXI.

(⁶) Pausanias, *Descr. de la Grèce*, liv. VII, ch. XXIV (trad. Clavier).

l'autre [1], qui paraît désignée par Étienne de Byzance sous le nom de *Navlochon* (station, port, mouillage), et dont l'époque de la destruction, placée sous le règne de Pélops, semble corroborée par la description faite de ses ruines par M. Ch. Texier : « *Dans toute l'enceinte de cette ancienne cité,* dit-il, *on ne trouve pas un seul fragment qui ait pu appartenir au second âge de l'antiquité grecque ; c'est encore une preuve que cette ville est restée inhabitée depuis la catastrophe qui l'a ruinée* [2]. »

D'ailleurs, la légende qui fait disparaître une ville (probablement la *Tantalis Sipylus* de Pline) au fond d'un lac situé sur le Sipyle, appelé actuellement en turc *Karagueul* [3] (lac noir), et connu aussi sous le nom de *lac de Tantale,* est d'accord avec les récits des auteurs anciens sur ces temps préhistoriques [4]. « *Ce qui concerne le Sipyle et son bouleversement ne doit pas être placé parmi les fables,* » dit Strabon (*loc. cit.*).

La dissertation de M. Ch. Texier, sur les ruines de la première ville de Smyrne, se rapporte au point où devait exister *Navlochon,* dans les environs, sinon au lieu même appelé aujourd'hui *Bariacli* [5], où plus tard Thésée fonda, selon toute probabilité, vers l'an 1310 avant J.-C., une ville qui prit le nom de *Smyrne*.

L'existence de deux villes différentes paraît admise par Aristide, qui les désigne sous les noms de « *la plus ancienne ville* et de la *deuxième ville* [6]. Or, la *première* ne pouvait être que la *Tantalis Sipylus* de Pline, et la *seconde* que la *Navlochon* d'Etienne de Byzance. En effet, pourrait-on

---

(1) B.-F. Slaars, *Ouvrage cité,* p. 85, 86, 87 et 88.

(2) Ch. Texier, *Ouvrage cité,* p. 232.

(3) B.-F. Slaars, *Ouvrage cité,* p. 87, § 28.

(4) Aelius Aristide, *Œuvres complètes,* t. I, p. 371-372 (Éd. Dindorf).

(5) B.-F. Slaars, *Ouvrage cité,* p. 90, § 42. — Pockocke, *Descr. de l'Orient,* t. V, p. 22 (trad. française).

(6) Aelius Aristide, *Ouvrage cité,* t. I, p. 440.

admettre que *Tantalis*, située, comme elle l'était, sur un point très élevé du Sipyle et à une grande distance de la mer, pût être qualifiée par personne de *port* ou *mouillage*, traduction du mot *Navlochon*, alors qu'une ville, à laquelle s'applique parfaitement cette qualification de port ou mouillage existait, d'après le récit d'Aristide et les ruines qu'on a trouvées, près du lieu dit *Bariacli?*

C'est vraisemblablement cette localité qui est désignée par Hérodote; quand il dit que Tyrrhénus, fils du roi Atys, et une partie de son peuple, fuyant la famine qui désolait la Lydie, « *descendirent à Smyrne et y construisirent des vaisseaux dans lesquels ils mirent tous les agrès nécessaires* » [1], pour se rendre en Ombrie, où ils débarquèrent sous le nom de Tyrrhéniens [2] en 1370 avant J.-C. [3].

Huit ans plus tard, environ vers 1362 avant J.-C., *un tremblement de terre ayant eu lieu,* dit Aristote, *tout ce qui était attaché au Sipyle fut renversé* » [4]. De là date, sans doute, l'époque de la destruction de la seconde ville et l'émigration de Pélops, sans pouvoir préciser si la première, la *Tantalis Sipylus*, avait été engloutie auparavant ou si le même phénomène terrestre n'avait pas anéanti simultanément ces deux villes, qui pouvaient bien être contemporaines, l'une servant de port à l'autre.

Il existe encore un sentier qui peut être parcouru en quatre heures, de *Bariacli* à l'emplacement de *Tantalis Sipylus* (lac de Tantale), vestige possible de l'ancienne voie de communication qui devait réunir autrefois ces deux centres de population.

A peu près à la même époque, chose digne de remarque,

---

(1) Hérodote, *Vie d'Homère*, t. I, p. 94 (trad. Giguet).
(2) Tacite, *Ouvrage cité*, liv. IV, chap. LV.
(3) Petit-Radel, *Examen sur la véracité de Denys d'Halycarnasse.* — B.-F. Slaars, *Ouvrage cité*, p. 87, § 29.
(4) Aristote, *loc. cit.*

de terribles bouleversements du sol survenus sur les côtes de l'Italie causèrent la dispersion des Pélasges ([1]).

L'an 180 de l'ère chrétienne, la Smyrne d'Alexandre (fondée sur le mont Pagus, 333 ans avant J.-C.) fut détruite par des tremblements de terre et par le feu.

Le rhéteur Aristide, surnommé Aelius ou Théodore, écrivit alors à Marc-Aurèle une lettre si éloquente, que cet empereur en fut touché jusqu'aux larmes, et il ordonna aussitôt la reconstruction de la ville ([2]).

En 1048, Smyrne fut de nouveau secouée par des oscillations du sol tellement fortes, que ses plus beaux édifices tombèrent et beaucoup d'habitants périrent ([3]).

Au printemps de 1664, un furieux tremblement de terre, affirme Tournefort, vint bouleverser cette malheureuse cité ([4]).

TREMBLEMENT DE TERRE DU 10 JUILLET 1688.

Ce jour-là, un peu avant midi, plusieurs secousses terrestres très violentes, suivies d'incendie, détruisirent la ville entière, en faisant périr quinze à seize mille personnes, parmi lesquelles on compta le consul français Fabre. Les Turcs furent les plus éprouvés. Les pertes matérielles furent immenses. Les archives des chancelleries de France, d'Angleterre et de Hollande furent entièrement détruites, ainsi que celles des Grecs. Les trois églises catholiques des Capucins, des Jésuites et des Récollets, la grande église grecque, l'unique église des Arméniens, furent complètement renversées et brûlées. Beaucoup de petites mosquées, quatorze grandes sur dix-sept, furent ruinées de fond en comble. Les trois quarts des maisons furent jetées à terre,

(1) PETIT-RADEL, *Ouvrage cité*.
(2) PHILOSTRATE, *Vie des Sophistes*, liv. II, ch. IX.
(3) GEORGES CÉDRÉNUS, t II, p. 581. In-folio, édition de Venise, 1729.
(4) TAVERNIER, *Six voyages*, t. I, p. 363. In-12; édition de 1724.

et les autres étaient tellement ébranlées, que personne n'osait y loger.

Presque toutes les marchandises, les meubles et autres effets des Européens et des indigènes furent brûlés ou perdus, et l'on ne put sauver, sous les ruines fumant encore à la fin de juillet, qu'un peu d'argent fondu dans cet embrasement. Les livres de commerce et les correspondances des marchands et des négociants furent détruits. Les Français, les Anglais et les Hollandais perdirent plus d'un million de piastres.

Le château du mont Pagus et celui de Saint-Pierre souffrirent peu, tandis que le château de mer, à l'entrée du golfe, s'enfonça en terre et se remplit d'eau jusqu'au milieu des embrasures, par l'effet de la première secousse, qui avait produit en même temps dans le voisinage l'anéantissement de la plupart des maisons, en déracinant quelques arbres. En ville, la terre s'était entr'ouverte, et par des crevasses profondes s'échappa, en bouillonnant, une eau noire et puante contenant des poissons morts. « *Le sol s'affaissa de plus de 1 pied, ce qu'on pouvait remarquer par la mer, qui arrivait, après cette catastrophe, au niveau de l'échelle des Francs.* » A 3 lieues de Smyrne, du côté du village de Sevdikeui, des sources tarirent et d'autres coulèrent. L'une d'elles pouvait faire tourner deux moulins.

Du 10 au 31 juillet, le péril était permanent. Les secousses continuaient à se faire sentir presque tous les jours. Le consulat de France fut transféré à Boudja. La population qui avait survécu au désastre s'était dispersée dans les jardins, dans les villages et à bord des navires qui se trouvaient en rade. Cinq capitaines français reçurent indistinctement à bord environ *mille* personnes, les nourrirent sans intérêt d'un à quatre jours, gardèrent plus longtemps les plus pauvres et ceux qui n'avaient pu trouver un refuge ailleurs, firent soigner et panser les blessés aux

frais de la caisse de médecine, embarquèrent à bord les marchandises et les effets qu'on leur apportait, et qui appartenaient en grande partie aux Hollandais, qui n'avaient pas, à ce moment, des navires de leur nation à Smyrne, mais qui en attendaient, et quatre de ces capitaines s'étaient même fait noliser pour un mois à des familles de marchands hollandais. Le commerce fut paralysé, et au milieu de ces difficultés beaucoup d'habitants quittèrent le pays.

Pendant cette catastrophe, on constata plusieurs événements ou scènes dramatiques. Deux ou trois khans, habités par cinq ou six cents hommes des caravanes des environs, s'écroulèrent, et personne n'échappa à la mort. Deux religieux récollets furent dévorés vifs par les flammes, sous les ruines, sans qu'il fût possible de leur porter le secours qu'ils demandaient avec des cris déchirants. Une grande quantité d'habitants périrent dans ces affreuses conditions. Quelques-uns, en voyant approcher le feu, demandaient qu'on leur procurât une mort plus douce, en leur tirant des coups de fusil ou en les faisant mourir autrement.

A ces calamités s'en ajoutèrent d'autres. Les chiens et d'autres bêtes se disputaient, en ville, les cadavres puants de ceux à qui l'on n'avait pas donné la sépulture. La misère était grande, et les Turcs, toujours fatalistes et insouciants par nature, ne se donnaient aucune peine pour l'atténuer. On manquait de tout, et les membres de beaucoup de familles aisées n'avaient pu se sauver qu'avec les habits qu'ils portaient. Enfin, pour comble de malheur, des misérables, profitant de ce désastre, se répandaient partout pour piller, et surtout dans les maisons de la ville qu'on avait dû abandonner à la hâte. Néanmoins, on considérait comme un *bonheur* que ce tremblement de terre se fût produit pendant le jour, car s'il était arrivé pendant la nuit, la population entière eût été ensevelie sous les décombres.

A peine la nouvelle de ce sinistre fut-elle connue à

Constantinople, que Pierre Girardin, conseiller d'État et ambassadeur près de la Sublime Porte, donna des lettres patentes, le 22 juillet, au chancelier et secrétaire de l'ambassade, Joseph Blondel, pour le commettre aux fonctions de consul provisoire à Smyrne et dépendances. Blondel y arriva le 29 au matin, se rendit à bord du vaisseau français *les Dauphins couronnés*, commandé par le capitaine Roland, et y appela, par le canal du chancelier, Pierre Chaulier, les deux députés de la nation, Joseph Antelmy et Jacques Liency, quatorze marchands, presque tous de Marseille, et, les réunissant en Commission, leur donna connaissance des lettres de l'ambassadeur. Séance tenante, la nation résolut de composer des Mémoires pour constater : « 1° *l'état de la ville de Smyrne et la manière dont le malheur l'avait frappée ;* 2° *les moyens dont on pourrait se servir pour y rétablir le commerce ;* 3° *les résolutions prises après cette catastrophe* ». L'assemblée se tint réunie pendant deux jours, pour rédiger les travaux où nous avons puisé les détails aussi intéressants que douloureux dont nous avons donné plus haut un résumé fidèle (¹).

Depuis 1717, Smyrne était redevenue florissante, lorsqu'en 1739, au mois d'avril, la ville fut de nouveau saccagée par un fort tremblement de terre qui renversa beaucoup de maisons, ébranla les autres et fit périr un grand nombre d'habitants dans leur lit. Les survivants, épouvantés, passèrent tout l'été dans les cours et dans les jardins (²).

Tremblements de terre des 16 juin et 3 juillet 1778.

Le 16 juin 1778, vers 7h du soir, une violente secousse de tremblement de terre renversa tous les minarets,

---

(¹) *Voir*, dans les archives du consulat de France, les Mémoires originaux. — B.-F. Slaars, *Ouvrage cité*, p. 128 et suiv.

(²) Pockocke, *Ouvrage cité*, t. V, p. 20. — Chandler, *Voyage en Grèce et en Asie Mineure*, t. I, p. 167.

détruisit la grande mosquée, et écrasa une foule de gens sous les débris de leurs maisons [1].

Les trépidations continuèrent les jours suivants, et le 3 juillet, vers $2^h 30^m$ du matin, une secousse affreuse ne laissa pas pierre sur pierre, ensevelissant sous les mosquées quelques personnes qui dormaient dans les boutiques voisines. Réveillé en sursaut, chacun courut de son lit dans les cours, dans les jardins, dans tous les lieux à découvert, avec l'espoir d'y trouver une sécurité relative. Dans la journée du 4, les trépidations continuant presque sans interruption, la plupart des habitants, effrayés, s'enfuirent dans les campagnes. Pour comble de malheur, dans la nuit du 4 au 5, le feu fut mis [2] ou prit accidentellement à une maison grecque attenant au Dervich-Khan, près du consulat de France. Un vent de nord impétueux favorisa l'embrasement de toutes les maisons et tavernes voisines. La violence du vent qui augmentait l'activité des flammes, l'écrasement de quelques personnes sous les ruines, et les spasmes du sol, qui ne cessait de trembler, inspirèrent à la plupart des gens venus pour éteindre l'incendie une telle terreur, qu'ils abandonnèrent la ville à son malheureux sort. Le feu mit trente-six heures pour accomplir son œuvre de destruction, et ne s'arrêta qu'après avoir brûlé le Dervich-Khan, le petit Vizir-Khan, une partie du grand et vingt autres khans dans l'intérieur de la ville, la maison consulaire de France, celle de Raguse, la douane d'Europe, diverses maisons des négociants français, toutes celles des plus riches marchands grecs et des barataires. Une grande quantité de marchandises et de richesses furent consumées, et ce qui échappa aux flammes fut volé et pillé, comme il arrive d'habitude dans de semblables circonstances. Les pertes occasionnées par ce désastre furent énormes : on

---

(1) *Encyclopédie*, article SMYRNE (*Géogr. mod.*).

(2) *Ibid.*

les évalua, *à peu près,* aux deux tiers de la valeur intrinsèque des biens ([1]). Aucun Franc ne périt. Les secousses durèrent quarante jours, après lesquels bien des gens, encore craintifs, restèrent campés dans les jardins ou réfugiés à bord des bâtiments sur rade. Quelques personnes plus terrifiées avaient quitté le pays, trop souvent sujet à d'aussi affreux désastres ([2]).

Les malheurs qu'éprouva Smyrne par ce tremblement de terre furent précédés de l'invasion d'une quantité innombrable de sauterelles, qui dévorèrent toutes les récoltes des campagnes ([3]).

On se rappelle les récentes et violentes secousses du mois de juillet 1846 et celles plus terribles encore d'avril 1850, époque où la terre trembla pendant quarante jours.

Dans le courant de mars et dans les premiers jours d'avril 1852, des oscillations furent senties à Smyrne et sur quelques points environnants, mais elles ne causèrent aucun dégât ([4]).

Chaque année porte avec elle son contingent de tremblements de terre plus ou moins accentués, et, si des périodes relativement longues paraissent en être exemptes, c'est sans doute parce que l'on a négligé de tenir compte des secousses qui n'entraînaient avec elles aucune catastrophe. On regrette de ne pouvoir combler les lacunes qui existent dans cette Notice, faute de pouvoir consulter un Ouvrage, rare aujourd'hui, indiqué dans les lignes suivantes : « Durant le long séjour des colonies vénitienne et hollandaise en Orient, il fut tenu à Smyrne un journal d'observations et de notes de tous les phénomènes célestes et terrestres qui se succédèrent dans notre ville; tous les

---

([1]) *Encyclopédie, loc. cit.*

([2]) *Voir,* dans les archives du consulat de France, la relation de Fonton. B.-F. Slaars, *Ouvrage cité,* p. 133.

([3]) *Encyclopédie, loc. cit.*

([4]) Rapport inédit du Dr Camescasse, médecin sanitaire de France.

tremblements de terre y furent enregistrés et annotés avec soin. Ce journal, mis en ordre et imprimé à Amsterdam au siècle dernier, forme un volume aujourd'hui très rare et très recherché des savants, tant à cause de la suite non interrompue d'observations qu'il contient que de l'étude approfondie de tous les tremblements de terre, de leur direction, de leur foyer et de tous les phénomènes qui précédèrent et suivirent ces secousses [1]. »

Depuis qu'un météorologiste éclairé et consciencieux, M. Purser, administrateur du chemin de fer d'Aïdin, tient journellement note des éléments météorologiques, on relève tous les ans un nombre considérable de secousses, dont voici le résumé :

En 1865	on a senti	4	secousses principales.
1866	»	3	»
1867	»	5	»

Le 4 février de cette dernière année, avait eu lieu à Céphalonie (îles Ioniennes) un fort tremblement de terre qui ne fut pas ressenti à Smyrne.

Le 7 mars, à $5^h 58^m$ du soir, la ville fut ébranlée par le *grand tremblement de terre de Mételin,* dont tous les habitants de Smyrne ont conservé le triste souvenir. Des secousses eurent lieu tous les jours, jusqu'au 14, mais aucune de ces dernières ne fut aussi intense que celle du 13, à $1^h 30^m$ du matin, qui épouvanta la population.

Une dépression inusitée du baromètre se maintint pendant cette période, descendant au minimum de $751^{mm},43$, point le plus bas observé depuis quatre ans.

Par contre, une secousse survenue le 14 novembre, à 4^h du matin, coïncida avec une remarquable hauteur barométrique, $773^{mm},28$.

En 1868,	on a compté	8	secousses dont	1	forte
1869	»	6	»	4	»

(1) *L'Impartial,* journal de Smyrne, numéro du 21 août 1880.

Celle qui fut notée le 18 avril, à $5^h 50^m$ du matin de cette année, fut très fortement ressentie à Symi.

Celle du 13 décembre, à $5^h 44^m$ du matin, dura plusieurs secondes. Les oscillations allaient du nord au sud. Le 28 du même mois, à 2^h de l'après-midi, eut lieu une secousse verticale, au moment où se manifestait le tremblement de terre destructeur de Sainte-Maure (ancienne Leucade), au nord de Céphalonie.

En 1870, on a remarqué	5	secousses dont	1	forte.
1871	»	6	»	3	»
1872	»	3	»	1	»
1873	»	8	»	3	»

La plus violente de ces dernières survint le 9 novembre, à $9^h 57^m$ du soir, et dura douze secondes. Oscillations de l'ouest à l'est.

En 1874 on a noté	3	secousses dont	1	forte.	
1875	»	20	»	2	»
1876	»	1	»		
1877	»	9	»	3	»
1878	»	3	»		
1879	»	6	»	1	»
1880 [1]	»	38	»	12	»

sans y comprendre le tremblement de terre du 29 juillet de l'année courante. *Deux* de ces secousses seulement ont eu lieu avant cette date, toutes les autres depuis.

Les plus fortes se sont manifestées les 3, 8, 9, 10, 11, 21, 24 et 31 août, 2, 12, 25 et 26 septembre. Ces deux dernières sont survenues après les premières ondées de pluie tombées le 22 du même mois.

Nota. — Du 26 septembre au 22 octobre 1880, huit secousses de tremblement de terre ont été encore ressenties les 29 et 30 septembre, 2, 3, 5 et 19 octobre (trois secousses), parmi lesquelles cinq ont été particulièrement accusées.

---

[1] E. PURSER, *Meteorological Tables of Smyrna from year* 1865 *to* 1880.

Tremblement de terre du 29 juillet 1880 [1].

(*Voir* la Carte p. 550.)

Le 29 juillet 1880, à $4^h 53^m$ du matin, un terrible tremblement de terre, de douze à quinze secondes de durée, le plus fort qu'on eût observé depuis 1778, ébranla la ville entière, en jetant la consternation parmi les habitants.

La *direction générale des mouvements* était NNO-SSE; mais ils se sont manifestés de diverses manières, en produisant l'effet d'une poussée verticale souterraine, suivie d'ondulations et de mouvements giratoires, en sorte que ce tremblement de terre, composé de plusieurs secousses, paraît devoir être considéré comme ayant été produit par des mouvements *mixtes*.

A défaut d'indications notées par un *sismographe*, je donne plus loin [2] le détail des éléments fournis par un instrument enregistreur qui en a rempli l'office, par un *piano*, dont les angles ont gravé sur les murs d'un salon des empreintes qui constituent des données suffisantes pour établir approximativement : *l'intensité* du tremblement de terre, le *nombre* des secousses dont il était composé, la *poussée verticale*, le *mouvement* dans les différents sens : *longitudinal, transversal, vertical, giratoire* et *hélicoïdal*. C'est ce dernier mouvement, résultant de la combinaison des autres, qui a dû déterminer la projection presque régulière, sur le sol, de l'eau contenue dans les bassins, dans les terrines ou autres vases circulaires, qui étaient à peu près vidés après la catastrophe.

Des cheminées et des pignons ont été renversés, tantôt vers le sud et tantôt vers le nord. Il en a été de même pour

---

(1) *L'Impartial*, journal de Smyrne, numéros du 31 juillet et du 4 août 1880. — *La Réforme*, journal de Smyrne, suppléments du 30 juillet et du 3 août 1880.

(2) *Voir*, p. 539-542, le croquis et les explications annexés à ce travail.

plusieurs objets d'étagère, statuettes, etc., qui sont tombés dans différentes directions.

Dans la chapelle de l'hôpital français, une croix en cuivre, de $0^m,60$ de longueur, à large base, qui reposait sur le tabernacle, à $2^m,50$ de hauteur, a été projetée de l'est à l'ouest, à 4^m de distance, sur les dalles du sanctuaire, où elle s'est brisée, tandis qu'une statue à peu près de grandeur naturelle, et située à quelques pas de là, a *glissé,* sans tomber, de l'est à l'ouest de plusieurs centimètres, avec son socle. En même temps, dans la sacristie, une statuette décrivait sur elle-même *un quart de circonférence,* pendant qu'une autre statue, presque de grandeur naturelle, faisait, à Bournabat, chez les sœurs de Saint-Vincent de Paul, un *demi-tour* sur son piédestal (*mouvement giratoire*).

L'intensité de ce tremblement de terre a été très forte, comme on peut en juger par les effets produits. C'était un ébranlement ou bouleversement général et irrégulier du sol. Tout vacillait ; il se produisait des craquements dans toutes les maisons et des écroulements nombreux.

D'après les renseignements que j'ai pu me procurer, le *mont Sipyle,* et plus particulièrement sa partie occidentale, appelée *Imamlar Dagh,* aurait été le *centre du mouvement,* dont le *maximum d'intensité* se serait manifesté dans le voisinage du bourg de *Ménémen.*

Le *mode de propagation du mouvement* paraît avoir été *concentrique.* En effet, la violence des secousses a été d'autant moins accusée que les points où elles ont été senties étaient plus éloignés du foyer. C'est ainsi que, dans le périmètre de l'aire de propagation de ce phénomène, Balukesser, Brousse, Mughla et Rhodes ont à peine senti des trépidations, tandis que Mételin (Mytilène), Aivalik, Pergame, Kirk-Agatsch, Ak-Hissar, Alaschéir, Denisli, Samos et Chio ont ressenti des secousses plus fortes, mais incapables d'y causer le moindre dégât, alors que Nasli,

Aïdin, Thyra (Tiré), Odemisch, Baindur, Échelle-Neuve (Scalanova), Tschesmé, Vourla, Sevdikeui, Boudja et Cassaba, plus près du centre du mouvement, ont été plus violemment secouées, sans avoir cependant souffert réellement. Les villes qui ont été le plus éprouvées, après *Ménemen*, sont *Bournabat, Smyrne* et *Magnésie*, c'est-à-dire les plus rapprochées du Sipyle.

Ce tremblement de terre a donc été localisé à la plus grande partie de la province de Smyrne.

La vitesse de propagation du mouvement n'a pu être appréciée, faute d'observations exactes sur l'heure où le phénomène s'est manifesté dans les diverses localités où il a été senti. Mais le peu d'étendue du pays engagé dans l'ébranlement du sol et la violence de l'impulsion centrale doivent faire supposer qu'il a dû exister une différence peu sensible entre les divers points ébranlés, en ce qui concerne le moment précis où ont été notées, dans chaque lieu, les premières oscillations.

I. Parmi les *phénomènes ou signes précurseurs qui ont précédé* le tremblement de terre du 29 juillet, les uns sont *éloignés,* les autres *rapprochés.*

Dans les premiers, on doit ranger les conditions particulières présentées par les éléments météorologiques, et qui sont résumées dans le Tableau et les observations annexés à cette étude.

Il faut noter ici l'excessive rigueur de l'hiver, la sécheresse relative de la période hivernale et absolue de l'été et la chaleur torride de cette saison.

Parmi les seconds, on doit citer l'état particulier de l'atmosphère peu de temps avant la catastrophe et au moment même. Et ici je ferai observer que, pendant le mois de juillet, à l'extrême sécheresse s'ajoutait une diminution sensible dans le débit des puits artésiens, dont l'eau s'écoulait quelquefois d'une manière intermittente.

Des nuages orageux, survenant de 9^h à 10^h du matin,

couvraient une grande partie du ciel et étaient accompagnés, jusqu'au 17, de grondements de tonnerre, espèces d'orages avortés qui se dissipaient chaque soir, au coucher du Soleil, pour reparaître le lendemain en se comportant de la même façon. Les vents, peu intenses en général, soufflaient plutôt du nord ou du sud, quelquefois fortement pendant le jour, et étaient remplacés la nuit par un calme complet ou par une faible brise de nord-est. La température s'éleva au plus haut du 18 au 25 juillet, en atteignant le 22 un maximum de 41°,6 C. La tension électrique de l'atmosphère était considérable. Tous les jours des nuages de sauterelles obscurcissaient le ciel, véritable invasion dévastatrice qui dévora les productions des campagnes, comme en 1778. Un état de langueur, de prostration, d'angoisse même (particulièrement le 22), s'empara des hommes et des animaux, fatigués de l'excessive chaleur d'un été exceptionnel et épuisés par la perte de l'appétit et les longues nuits d'insomnie qu'ils avaient déjà supportées. Telle était la situation météorologique et l'état des êtres vivants (analogues, comme je le faisais remarquer à diverses personnes, à ceux qui précèdent les trépidations du sol aux Antilles), quand, le 28, à 8^h du soir, le baromètre, qui baissait depuis le 25, descendit au minimum de $754^{mm},53$, pour remonter, à 10^h du soir, à $756^{mm},91$. Une légère brise du nord-nord-est au sud-est, constante pendant trois heures (de $1^h 40^m$ à $4^h 40^m$), fit place à un faible vent de nord-est, à $4^h 53^m$ ([1]), au moment où un mugissement souterrain, accompagné d'émanations sulfureuses ([2]), signala le commencement du tremblement de terre.

Doit-on considérer comme *signes précurseurs* de ce phénomène la chaleur insolite qui s'est manifestée du 18 au

---

([1]) Tableau et observations météorologiques annexés à cette Notice.

([2]) Ces émanations ont été senties par quelques personnes dignes de foi.

25, et principalement le 22, l'état de tension électrique de l'atmosphère, la disparition et le retour quotidiens et périodiques des nuages orageux, l'abaissement graduel de la hauteur barométrique, l'état de défaillance et d'anéantissement des êtres vivants dépendant en grande partie de ces conditions atmosphériques? En tout cas, il faut accorder une plus grande importance aux indications du baromètre ainsi qu'au mugissement terrestre et aux exhalaisons sulfureuses?

Cette baisse barométrique soutenue et progressive, qui est peut-être un des meilleurs indices précurseurs des catastrophes de ce genre, et qui se manifesta à Smyrne avec un minimum de $751^{mm},43$, point le plus bas observé pendant les quatre années précédentes, lors du tremblement de terre de Mételin, le 7 mars 1867, n'est pourtant pas constante, car une secousse très sensible, mais non destructive, survenue le 14 novembre de la même année, à 4^h du matin, coïncida avec une remarquable hauteur du baromètre ($773^{mm},28$) [1].

Les *perturbations de l'aiguille aimantée* constitueraient plutôt un *signe pronostique* digne de foi pour présager la manifestation prochaine d'un tremblement de terre, mais personne, à ma connaissance, n'a fait ici des observations à ce sujet. Celles que je donnerai plus loin sont postérieures au phénomène survenu à $4^h 53^m$ du matin le 29 juillet.

Indépendamment de ce qu'on trouve relaté plus haut, *l'intensité* des secousses est établie par les dégâts et les effets constatés dans les localités les plus éprouvées, dont voici la description exacte.

II. *Phénomènes qui ont accompagné le tremblement de terre.* — 1° *Ménémen.* Voici un extrait du procès-verbal (*masbata*) dressé par les autorités de cette ville le lendemain de la catastrophe :

« Sur onze cent quarante maisons dont se compose Mé-

---

(1) E. PURSER, *Meteorological Table of Smyrna*, year 1867.

némen, dit ce document, deux cent vingt sont inhabitables, et le nombre des maisons et des boutiques entièrement écroulées s'élève à quatre cent cinquante-cinq. Toutes les mosquées, au nombre de sept, ont été endommagées ; six ont perdu leurs minarets et leurs coupoles menacent ruine. L'église grecque est hors de service. On compte six morts et trente et un blessés. La population campe dans les vignes.

» A une demi-heure de distance de Ménémen, du côté de l'ouest, la terre s'est fendue en plus de cent soixante endroits différents et les fentes se sont refermées après avoir vomi pendant trois heures des eaux vert noirâtre, qui ont inondé une grande partie de la plaine. Quelques-unes de ces crevasses, de $0^m,20$ à $0^m,30$ de largeur, ont donné issue à des eaux d'abord jaillissantes, puis courantes, pendant trois jours. En un point où une grande ouverture avait englouti un champ de blé, on a vu sourdre un volume d'eau considérable, dans lequel il y avait des herbes marines, quoique la mer fût à une distance de trois heures ([1]). Cette eau était froide et saumâtre. Partout on sentait une odeur sulfureuse caractéristique.

» Les villages d'Émir-Alem, Suleymanli, Barudjé, Hissar, Borghir et Telekler, sis aux environs de Ménémen et composés chacun d'environ cent cinquante maisons, ont été presque anéantis, et c'est à peine si cinq ou six habitations sont restées sur leurs fondements dans chacune de ces localités. »

A Émir-Alem, des éboulements ont eu lieu. D'énormes blocs de rochers se sont détachés de la montagne et ont roulé à plus de 30^m dans la plaine.

Les moulins à vent situés sur les collines, à l'entrée du bourg, sont presque tous détruits.

([1]) Ce fait paraît explicable, le terrain d'alluvion où il s'est produit ayant été gagné peu à peu sur la mer par les dépôts dus aux nombreux débordements du *Guédyze* (ancien Hermus).

Entre Ménémen et Cordelio, à l'échelle de Thomasso, trois à quatre cents chameaux venaient d'apporter des charges de pastèques et de melons. Ils étaient agenouillés et ruminaient tranquillement lorsqu'ils ont senti les premières secousses du sol. Pris de frayeur instinctive, ils se sont livrés à une gymnastique désordonnée. Ils gambadaient dans toutes les directions et se bousculaient les uns les autres, en poussant des beuglements affreux.

A Ouloudjak, beaucoup de maisons ont été endommagées.

A Cordelio, des habitations ont été lézardées.

La ligne du chemin de fer de Smyrne à Cassaba, qui traverse le foyer du tremblement de terre, a été assez dérangée dans la région du Boghaz, sur un parcours de 3^{km}, pour qu'un train venant de Magnésie se vît forcé de rebrousser chemin. M. Redeuil, ingénieur français et administrateur de cette ligne, m'a affirmé que sur plusieurs points le terrain sur lequel reposent les rails s'était affaissé de $0^{m},60$, *par glissement,* d'après lui, attendu que la chaussée est nivelée dans des terres d'alluvion assises sur les pentes de la montagne. L'eau qui a jailli sur la voie ferrée par des crevasses venait du Guédyze et contenait du sable du lit de ce cours d'eau, très rapproché de la ligne en certains endroits. Deux ponts du chemin de fer ont subi un affaissement et des détériorations.

A Ghiaourkeui, bâti, comme les autres villages cités plus haut, en *pisé*, les dégâts ont été importants. A Horoskeui, le clocher monumental du pélerinage de Sainte-Anastasie a été presque renversé et menace ruine. Quelques personnes y ont été gravement blessées par la chute de plusieurs pièces de ce monument.

La plaine entre Ménémen et Magnésie a été également bouleversée de fond en comble. En différents points ont surgi des sources d'eaux thermales ou froides, qui paraissent être sulfureuses. Ailleurs, la terre s'est fendue et de larges et profondes crevasses se sont formées.

2° *Bournabat,* ville de plaisance, à 8^{km} de Smyrne et à 17^{km}, en ligne directe, de Ménémen, a été très maltraitée. Elle n'offrait à la vue, après le tremblement de terre, que murs détruits, lézardés, toits défoncés, etc. Plus de deux cent cinquante maisons ont été délabrées. Presque toutes réclament des réparations importantes. Les deux mosquées sont hors de service et ont perdu leurs minarets et leurs coupoles. *Trois morts* et *une dizaine de blessés* complètent le bilan des pertes de cette localité.

Au delà, les villages de Narlikeui, Bounarbachi, Ichiklar et Nymphio n'ont été que fortement secoués.

A Concloudja, l'église et le clocher ont été endommagés.

3° *Smyrne,* ville de deux cent mille habitants, distante de Ménémen de 17^{km},700 en ligne directe, a subi des pertes matérielles incalculables; *quatre* personnes ont trouvé la mort sous les décombres et *trente* autres ont été blessées plus ou moins grièvement.

A peine revenus de leur légitime épouvante, et après avoir consacré les premiers instants aux soins réclamés par la famille, la plupart des habitants parcouraient les rues, les uns pour porter secours aux parents, aux amis, aux malheureux, les autres pour apprécier les dégâts dont la ville avait été victime. Si les accidents de personnes ont été peu nombreux, on le doit à l'heure exceptionnellement favorable à laquelle a eu lieu le tremblement de terre.

Beaucoup de maisons se sont effondrées pendant la catastrophe. Un grand nombre d'autres nécessiteront une restauration plus ou moins complète. En un mot, aucune construction n'est exempte de réparations, nécessitées par les effets de cet ébranlement extraordinaire. Le chiffre des cheminées renversées et des murs crevassés ne peut être évalué, même approximativement.

La grande mosquée, dite Hissar-Djami, est très endommagée. Dans le quartier franc, trois *ferkanés* (passages) ont beaucoup souffert, par suite de l'effondrement de murs

ou de magasins voûtés. Le grand bâtiment construit sur la jetée, à l'entrée du *port fermé,* et qui renferme les bureaux du télégraphe, du port, des phares, de la santé, etc., a été un peu lézardé et a perdu toutes les corniches qui ornaient les contours de sa toiture. L'hôpital et le consulat français, la cathédrale de Saint-Jean, les constructions de la gare du chemin de fer d'Aïdin ont eu leur large part de dégâts, ainsi que le couvent des Capucins. Dans le quartier turc, le palais du gouverneur général, et particulièrement à Iki-Tschesmé, les murs de plusieurs maisons ont été fortement lézardés. A Ali-Pacha-Meylan, un vieux khan et plusieurs boutiques ont été renversés.

La voûte de Kislar-Agassi-Khan, voûte séculaire, n'a pu résister à l'intensité des secousses. A Keresté-Bazar, plusieurs magasins et boutiques ont été partiellement détruits.

On le voit, aucun quartier de la ville n'a été épargné. Cependant les maisons construites près du quai et le quai lui-même, bien que fortement ébranlés pendant le phénomène, n'ont pas conservé autant que les autres constructions de Smyrne les traces des violences de ce tremblement de terre.

Plusieurs raisons expliquent, je crois, cette différence. La première, c'est que ce nouveau quartier est placé sur un terrain rapporté, pris sur la mer, à l'aide de remblais récents, en sorte qu'il y a eu là, dans la transmission du mouvement, une déperdition de force plus grande que dans le roc ou dans les terrains plus anciens, tassés depuis longtemps. La seconde raison, c'est que les constructions nouvelles ont des fondations largement assises sur des poutres de bois horizontales ou verticales (pilotis) solidement enchevêtrées ou profondément enfoncées dans la terre. De là, et grâce aussi à la nature du sol, une grande élasticité qui adoucit les mouvements imprimés et rend, par suite, leurs effets moins désastreux.

En outre, il ne faut pas oublier que ces maisons neuves n'avaient encore été ébranlées par aucun tremblement de terre, tandis que celles qui ont le plus souffert étaient plus ou moins anciennes et avaient subi précédemment de nombreuses et fortes secousses, dont les dégâts avaient été plutôt masqués que réparés, comme l'on fait d'habitude à Smyrne.

Enfin, parmi ces constructions qui ont été le plus épargnées, quelques-unes sont sorties presque indemnes du désastre; ce sont surtout celles qui ont été bâties en pierre et chaux hydraulique ou en briques.

Derrière la maison que j'habitais et qui a été très éprouvée le 29 juillet, des crevasses *linéaires* de 25^{m} et 30^{m} de longueur se sont ouvertes pendant le tremblement de terre, perpendiculairement à la mer, de l'est à l'ouest, dans un terrain remblayé, et par l'une de ces fentes, au moment où elle se refermait, s'est élevée en colonne, à plusieurs mètres de hauteur, une masse d'eau noire qui s'étala ensuite à la surface du sol, où elle s'évapora pendant les jours suivants. Cette eau m'a paru provenir d'un égout voisin (à 3^{m} de distance), sorte de fossé à ciel ouvert, qui était plein la veille, et dans lequel je constatai, au moment même de l'événement, un abaissement manifeste du niveau de l'eau.

Le long des quais, dans les bassins des établissements de bains, on constata que l'eau de la mer, soulevée de bas en haut, produisait une sorte de bouillonnement sur place, sans éprouver des mouvements rapides de flux et de reflux, comme ceux qui ont été remarqués ailleurs dans des circonstances analogues.

Les eaux du lac de Tantale se sont comportées de la même façon que celles de la mer.

Je ne citerai ici que pour mémoire l'action particulière (mouvement hélicoïdal) dont j'ai parlé précédemment, et qui a chassé des bassins et des vases circulaires l'eau qu'ils contenaient.

Les villages situés dans le sud et le sud-est de Smyrne, sur le trajet de la ligne ferrée d'Aïdin, Boudja, Sevdikeui, Tourbali, Ayassoulouk et Azizié, ont ressenti assez fortement les secousses, mais sans avoir eu de dégâts à déplorer.

4° *Magnésie*, ville éloignée de Ménémen de $30^{km},5$, sur le chemin de fer de Cassaba, a relativement peu souffert. Deux mosquées, dont l'une très ancienne, ont perdu leurs minarets et leurs coupoles, et plusieurs personnes ont été mortellement atteintes par la chute des débris de ces monuments. Les quartiers grec et arménien comptent beaucoup de bâtiments lézardés. L'un des plus grands caravansérails de la ville, le Koursoun-Khan, a été fort maltraité. Le nombre des boutiques renversées ne dépasse pas dix.

III. *Phénomènes qui ont suivi le tremblement de terre.* — Les *phénomènes météorologiques* ont fourni peu d'intérêt pendant et après le tremblement de terre.

Le baromètre, qui était à $756^{mm},91$ depuis le 28 à 10^{h} du soir, s'est maintenu à ce niveau après le 29 juillet et n'est remonté que peu à peu les jours suivants, en attei-le maximum de $763^{mm},57$ pour le mois d'août.

Presque de suite après le tremblement de terre, le vent souffla avec violence du nord, puis du nord-est, jusqu'au 31, ensuite de l'ouest jusqu'au 3 août, date de *trois* secousses, vers minuit, après trois heures de grand calme ([1]).

La température devint plus supportable et le degré maximum noté dans le mois d'août n'a atteint que 36°,9 C., chiffre inférieur aux températures maxima de juin et surtout de juillet.

Les *déviations de l'aiguille aimantée* ont été observées par le R. P. Eugène Ambar, de l'Institut des Méchitaristes, qui en a donné le résumé suivant, qu'on se borne à reproduire.

([1]) *Voir* le Tableau et les observations météorologiques annexés à ce travail.

« La *déclinaison*, à Smyrne, étant de 12°,5 à peu près, le 29 *juillet* (*jeudi*), après le tremblement de terre, vers 5h 30m du matin, l'aiguille de la boussole restait tout à fait insensible à l'influence de l'aimant et elle marquait une déviation de 34°. Vers 8h, cette déviation n'était que de 19°. Cependant, dans le cours de la journée, elle remonta jusqu'à 24°.

» *Vendredi* 30 *juillet*, vers 2h 30m du matin, l'aiguille montrait une déviation de 1°,5, qui remonta de nouveau à 9° après la secousse qui eut lieu à 3h du matin.

» *Samedi* 31. Pendant la journée, les déviations continuaient d'être entre 3° et 6°.

» *Dimanche* 1er *août*. — L'aiguille n'était pas dans sa position normale et variait entre 4° et 7°, et ce n'est que pendant la nuit de dimanche à lundi qu'elle a repris sa position normale, où elle se trouve depuis ce jour (1). »

Les modifications du régime hydrographique du pays par suite de ce tremblement de terre, doivent être relatées, eu égard à leur durée, malgré le peu d'importance qu'elles présentent.

Une rivière, qui sort du flanc d'une montagne siliceuse faisant partie des chaînes du Sipyle, a perdu les quatre cinquièmes de ses eaux.

Les sources nées dans les plaines des environs de Ménémen se sont supprimées, après avoir coulé pendant trois jours.

A Bournabat, deux des sources qui alimentent le bassin (*havouza*) avaient été taries par la sécheresse avant le tremblement de terre. Après cet événement, elle ont recommencé à couler aussi abondamment qu'en hiver pendant plusieurs jours, puis leur débit a diminué et s'est maintenu à une moyenne ordinaire.

A 1km du village de Yaca Keny, la grande fontaine de

(1) Deuxième supplément du journal *la Réforme* du 3 août 1880.

Suyud-Alan a jailli d'une façon intermittente pendant quelques jours.

A Smyrne, beaucoup de puits artésiens qui donnaient peu d'eau, et quelques-uns avec intermittence, ont fourni, après le phénomène, et pendant plusieurs jours, un débit considérable qui a repris ensuite ses proportions habituelles.

Dans le quartier juif, un puits de quelques mètres de profondeur ayant tari, un israélite descendit au fond, pour se rendre compte des dégâts et les réparer. Ne le voyant pas remonter, un autre juif voulut descendre à la recherche du premier qui paraissait mort, et éprouva de suite des vertiges qui le forcèrent à demander à être hissé rapidement, à l'aide d'une corde qu'on avait eu la précaution de fixer préalablement à sa ceinture. Ensuite, on constata qu'une bougie allumée s'éteignait dès qu'elle arrivait à 1^m au-dessous de l'ouverture du puits, ce qui permet d'attribuer à la présence de l'*acide carbonique* la mort du premier israélite et les accidents éprouvés par le second [1].

Dès le 29 juillet, *la population*, effrayée à juste titre partout où le tremblement de terre avait produit des désastres et redoutant de nouvelles secousses, que semblait présager le frémissement continuel du sol, abandonna les étages des maisons lézardées pour passer la nuit aux rez-de-chaussée, ou dans les cours, dans les jardins, même dans les plaines voisines. Beaucoup d'habitants, retenus par leurs affaires à Smyrne, pendant le jour, allèrent coucher la nuit à la campagne, où leurs familles sont installées d'habitude pendant l'été, pour fuir les chaleurs torrides de la ville. Cet état de choses, malgré ses nom-

---

[1] Ce puits, de 6^m de profondeur sur $0^m,75$ de diamètre, contenait ordinairement de l'eau limpide qui servait aux usages domestiques. Il avait tari presque complètement avant le tremblement de terre. Des expériences chimiques ont prouvé, le 19 août 1880, jour de l'accident, qu'une couche gazeuse occupant les cinq sixièmes de la hauteur du puits était composée d'*acide carbonique pur* (observation du Dr Varda).

breuses incommodités, dure encore pour un grand nombre de personnes qui n'ont pas pu faire réparer leurs maisons délabrées.

Depuis le 29 juillet, des secousses, dont le nombre et l'intensité ont été difficiles à déterminer, se sont succédé irrégulièrement. Nous avons noté les principales à la page 523.

Voilà bientôt deux mois écoulés depuis le grand tremblement de terre, et l'équilibre du sol ne paraît pas encore près de se rétablir. Sans compter les trépidations plus ou moins accentuées qui se produisent presque journellement, on entend de temps à autre quelques petits craquements dans l'intérieur des maisons, symptômes qui paraissent résulter des *tassements* qui s'effectuent probablement dans le sol.

En résumé, les ravages et les phénomènes produits par ce tremblement de terre ont été limités à la chaîne du Sipyle et aux plaines qui entourent ces montagnes, dans un périmètre de quelques lieues seulement.

Cependant, le contre-coup de cet ébranlement s'est fait sentir, comme je l'ai dit plus haut, à de grandes distances du foyer (à Brousse, à Rhodes, etc.). Les journaux d'Athènes ont annoncé que les chronomètres de cette ville se sont arrêtés le 29 juillet, au moment même où les terribles secousses avaient failli détruire notre ville [1].

Smyrne, située pour ainsi dire à califourchon sur les ramifications souterraines des volcans de l'archipel, des foyers volcaniques du groupe du Kizil-Dagh et de ceux du mont Sipyle, occupe une position dangereuse qui lui a valu déjà, à travers les siècles passés, des destructions et des reconstructions nombreuses.

Les foyers des tremblements de terre qui ont détruit si souvent cette ville, dans l'antiquité comme de nos jours,

---

[1] *L'Impartial*, journal de Smyrne, numéro du 25 août 1880.

paraissent toujour siéger au nord, *sous le Sipyle,* point où depuis 1362 environ avant J.-C., c'est-à-dire depuis plus de *trois mille ans,* on peut admettre l'existence d'un volcan, trop faible pour s'ouvrir un cratère permanent, mais assez fort cependant pour bouleverser le sol et renverser des villes, à des époques presque périodiques. Aussi suis-je tenté de dire, avec l'auteur de la relation du tremblement de terre de 1778 :

« Il faut avouer que ce pays n'est guère habitable que pour ceux que la nécessité y retient. Les malheurs de Smyrne, dans les différentes époques de son histoire ancienne et moderne, offrent un tableau qui donne de l'épouvante aux plus intrépides, et ce n'est pas une ville où l'on doive se fixer de préférence, malgré la liberté dont on y jouit et quelques agréments que l'on y trouve dans les temps tranquilles (1). »

Je ne dois pas oublier de faire remarquer, en terminant, la coïncidence du dernier tremblement de terre de Smyrne avec les catastrophes du même genre qui ont eu lieu dans d'autres parties du monde.

On a signalé en effet, du 12 au 21 juillet, les terribles bouleversements dont Manille a été le théâtre (2).

Des nouvelles de Lisbonne ont annoncé qu'à la fin du même mois une île avait surgi, dans le groupe des Açores, à la suite d'un tremblement de terre (3).

Le 25 juillet, des secousses ébranlèrent le sol des environs de Naples et donnèrent naissance, le 27, à deux nouveaux cratères, dans le Vésuve (4). Enfin, après une dépression barométrique progressive depuis le 25, survint, le 29 du même mois, le tremblement de terre qui ébranla Smyrne et ses environs, en terminant la série des désastres

---

(1) B.-F. Slaars, *Ouvrage cité*, p. 133.

(2) *La Réforme*, journal de Smyrne, numéro du 17 août 1880.

(3) *L'Impartial*, journal de Smyrne, numéro du 4 août 1880.

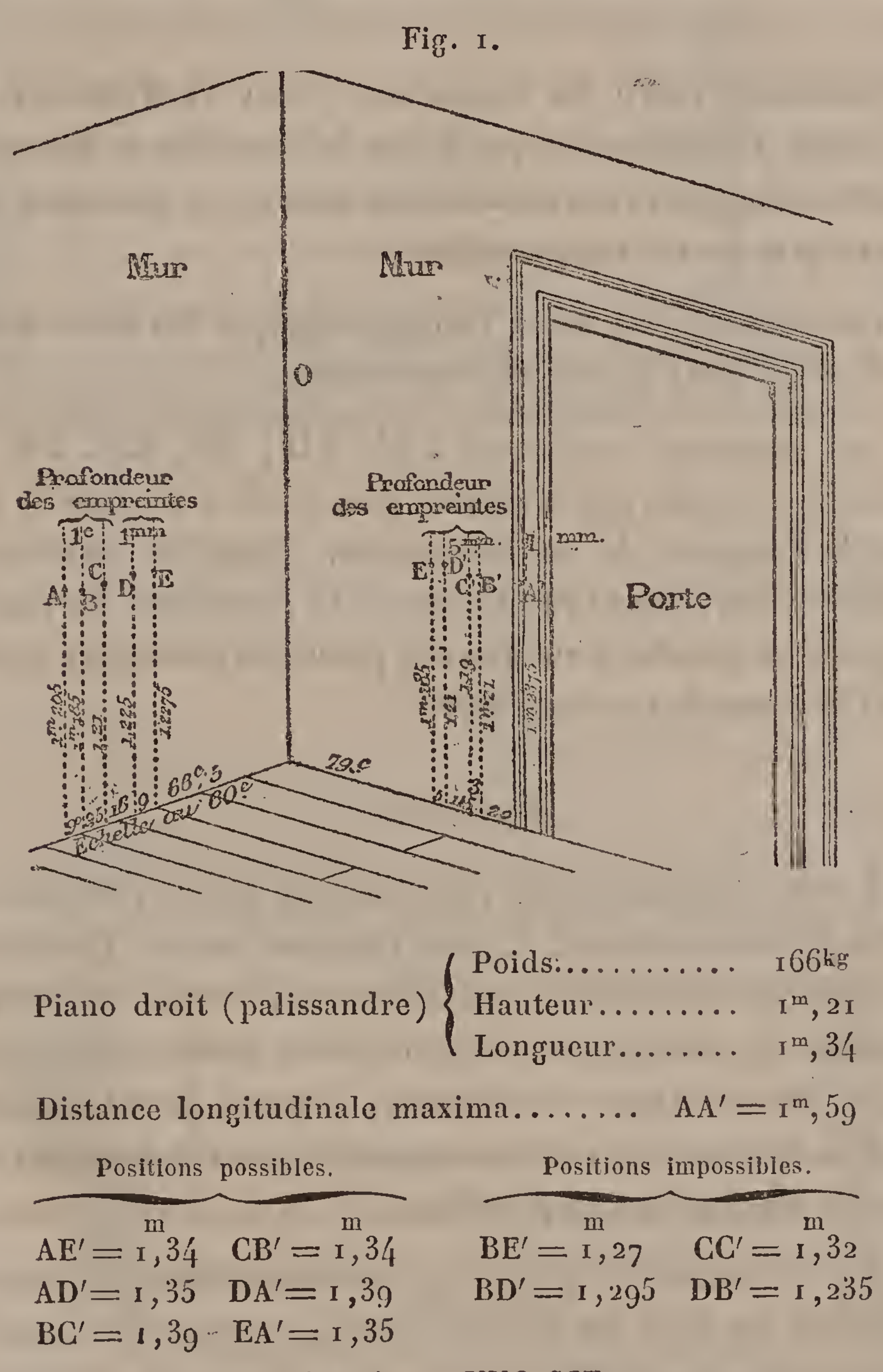
(4) *L'Impartial,* numéro du 11 août 1880.

volcaniques qu'une période néfaste de *dix-sept* jours venait d'enregistrer au profit de l'histoire géologique du globe.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Le croquis ci-après indique les divers mouvements exécutés, pendant le tremblement de terre, par un piano, dans le salon situé au rez-de-chaussée de la maison que j'habitais.

Fig. 1.



Piano droit (palissandre) { Poids........... 166kg ; Hauteur......... $1^{m},21$; Longueur........ $1^{m},34$ }

Distance longitudinale maxima........ AA′ = $1^{m},59$

Positions possibles.		Positions impossibles.	
AE′ = 1,34 m	CB′ = 1,34 m	BE′ = 1,27 m	CC′ = 1,32 m
AD′ = 1,35	DA′ = 1,39	BD′ = 1,295	DB′ = 1,235
BC′ = 1,39	EA′ = 1,35		

Direction : NNO-SSE.

La lettre O indique l'angle des murs devant lequel se trouvait diagonalement placé le piano, dont les extrémités étaient distantes de quelques millimètres seulement de chaque muraille, avant les secousses.

Les signes ABCDE, A′B′C′D′E′ marquent l'emplacement de chaque trou fait dans le plâtre des murs par les angles X et Z du meuble, et les chiffres inscrits au-dessus donnent, en centimètres et en millimètres, le degré de leur pénétration. A′ signale une marque faite dans le bois blanc du chambranle d'une porte.

Les distances entre les empreintes sont chiffrées en centimètres entre l'horizontale, qui figure le plancher, et les pieds des perpendiculaires, qui représentent en mètres les hauteurs exactes des creux gravés sur les murailles.

Les distances qui séparent l'angle formé par les deux murs des points E et E′ sont notées en centimètres.

Les *six distances rectilignes* AE′, AD′, BC′, CB′, DA′ et EA′ ont pu être occupées par le piano, puisqu'elles atteignent ou dépassent la longueur de cet instrument. Mais les distances BE′, BD′, CC′ et DB′, étant inférieures à la longueur du piano, ne peuvent correspondre à aucune des positions prises par ce meuble pendant le tremblement de terre.

Fig. 2 *et* 3.

Ces figures représentent le piano sur ses quatre roulettes logées dans des godets en cristal, le tout reposant sur un plan horizontal, conditions identiques à celles où se trouvait cet instrument au moment du phénomène. A l'aide d'une corde, d'une poulie de renvoi et d'un plateau de balance, il a été possible d'évaluer à $51^{kg},800$ la force de traction nécessaire pour déterminer le glissement du meuble sur le plancher.

La *fig.* 3 montre le piano et ses accessoires au moment où l'inclinaison du plan est à peine suffisante pour permettre à ce meuble de glisser sous l'influence de son propre poids.

Fig. 2.

Fig. 3.

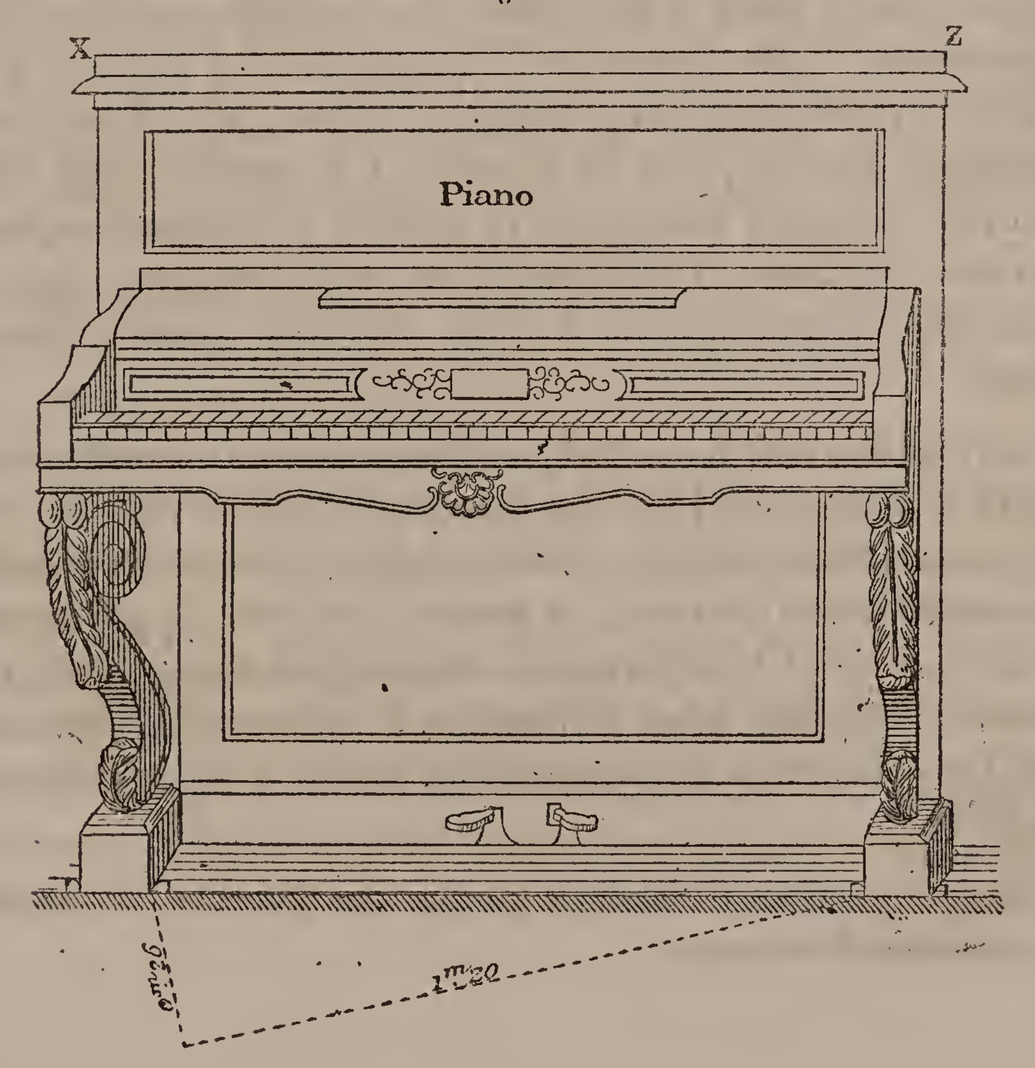
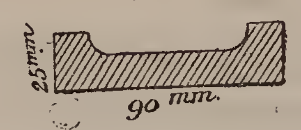


Fig. 4.

Elle donne les dimensions des godets ou salières.



Deux expériences ont été faites dans le but de donner un aperçu de la force extraordinaire produite par le phénomène, qui a pu renverser des édifices et bouleverser le sol sur une étendue considérable de pays.

Avant l'événement, la surface intérieure des murs, formée d'une couche de plâtre peinte en gris clair, était exempte de traces de détérioration quelconque dans toute l'étendue où sont marquées les empreintes faites par les deux angles postéro-supérieurs du piano, tandis qu'après la catastrophe ces angles étaient souillés de plâtre, ainsi que le parquet, et le meuble, dont les roulettes n'avaient pas abandonné leurs godets, paraissait moins régulièrement placé et plus écarté des murailles qu'il ne l'était auparavant. Malheureusement, je n'aperçus les marques faites aux murs qu'après en avoir éloigné le piano, afin de faciliter le nettoyage de cette partie de la salle, et je regrettai alors de ne pouvoir consigner exactement la position qu'occupait, après la dernière secousse, l'instrument qui avait enregistré des notions qui me parurent tout d'abord précieuses dans la circonstance.

Le plancher était horizontal, vérification faite à l'aide du niveau d'eau et séparé du sol par une chambre d'air de $0^{m},50$. Il a donc pu faire, dans de certaines limites, l'office de tremplin pendant le tremblement de terre; le meuble, en bois de palissandre, dont le poids et les dimensions sont indiqués d'autre part, était orienté NNO-SSE selon l'indication de la boussole, c'est-à-dire suivant la direction des mouvements généraux du tremblement de terre.

Je crois pouvoir déduire de tout ce qui précède les résultats approximatifs suivants :

Le *nombre probable* des secousses a dû être de *six*, chaque impulsion ayant déterminé *deux* empreintes (choc et retour), excepté pour *deux* secousses, sans doute moins fortes et qui n'auraient produit qu'*une* marque chacune, en D et D', ou *quatre* à elles deux, comme les autres, mais à la condition, *très improbable*, que les points A et A' aient été frappés chacun deux fois.

L'*amplitude du mouvement horizontal* (*longitudinal*) du piano doit être égale à la plus grande distance qu'il ait pu parcourir, moins sa longueur, soit $AA' = 1^m,59 - 1^m,34 = 0^m,25 +$ la profondeur des empreintes, $= 0^m,011$, soit $0^m,261$; mais il ne faut pas oublier que ce *mouvement* a été *incomplet*, puisque le piano a été arrêté, dans sa course, par la résistance des murs (*voir fig.* 1, légende, et *fig.* 5).

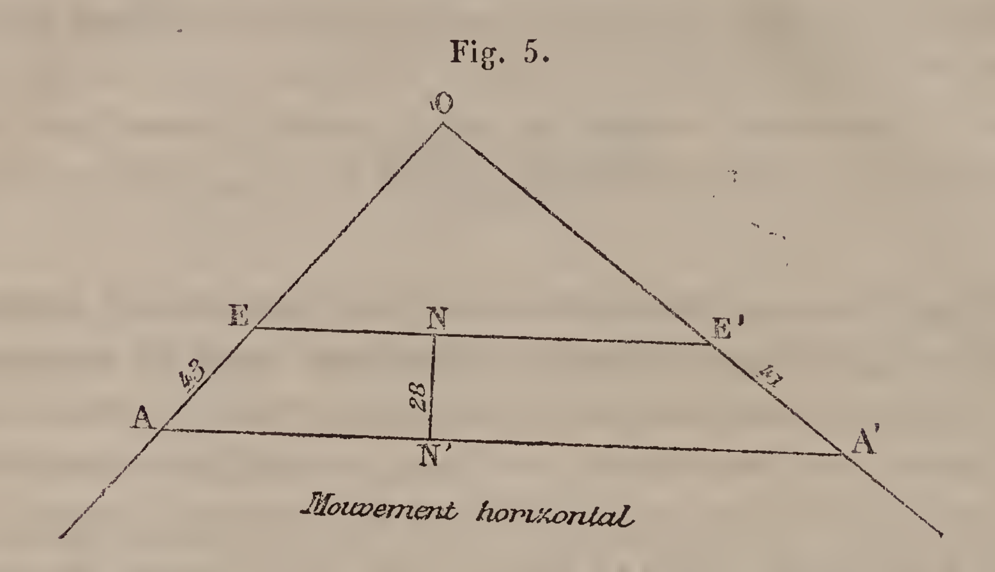
L'*amplitude du mouvement vertical* paraît égale à $0^m,0525$, différence entre les hauteurs maxima ($A' = 1^m,2375$) et minima ($B = 1^m,185$) des empreintes (voir *fig.* 1).

Le *maximum de la poussée verticale* est représenté par la différence entre la hauteur du piano ($1^m,21$) et celle de la plus haute marque A' ($1^m,2375$), soit $0^m,0275$, chiffre mesurant la distance qui séparait de leurs godets les roulettes de l'extrémité Z du piano au moment du choc qui les détachait du sol (voir *fig.* 1). Si les choses ne s'étaient pas ainsi passées, les murs et le plancher auraient joué ou glissé les uns sur les autres, et aux angles de réunion on aurait remarqué une disjonction ou des indices qui n'existaient nullement.

Amplitude du mouvement antéro-postérieur ou transversal et du mouvement giratoire en projection verticale (*fig.* 5). — Les lignes EE' et AA' représentent la plus petite et la plus grande distance entre les empreintes produites sur les murs, la *distance centrale* qui sépare ces lignes. ($NN' = 0^m,28$) paraît former la *résultante des déplacements antéro-postérieurs* qu'a dû effectuer le *milieu du bord postéro-supérieur* du piano, ou l'*amplitude du mouvement de translation* de ce point dans le sens *antéro-postérieur* ou transversal, tandis que les *distances* AE ($0^m,43$) et

A'E' (0^{m},41) semblent mesurer l'*amplitude du mouvement giratoire* opéré inégalement par *chaque extrémité* X *et* Z de ce bord

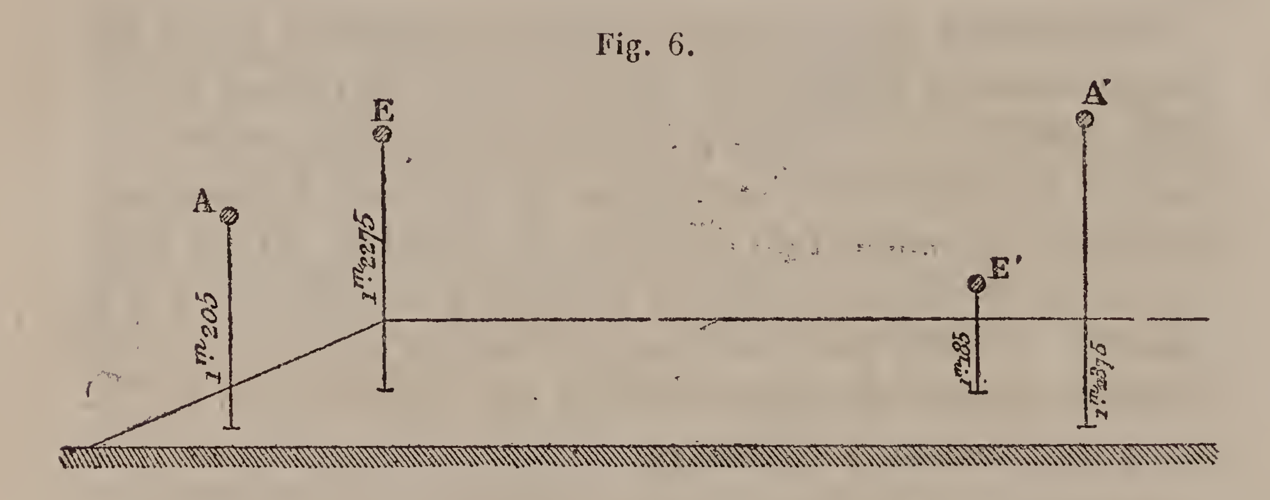
Fig. 5.



postéro-supérieur, pendant les évolutions que faisait le piano dans des plans différents.

Mouvement hélicoïdal. — Enfin l'inspection des cotes des quatre marques E, E', A, A' (*fig.* 6) fait admettre, outre les mouvements

Fig. 6.



dans le sens horizontal et dans le sens vertical, et par suite de la combinaison de ces divers mouvements eux-mêmes, que *le plan gauche qui réunissait ces quatre points* doit avoir contenu *un point* qui a dû prendre le mouvement le plus général que puisse avoir un corps, c'est-à-dire un mouvement *hélicoïdal* dont l'amplitude pourrait être sans doute déterminée.

La constatation des empreintes sur les murs, diverses mensurations, la pesée, les expériences de mouvement du piano

et le croquis ont été faits avec l'aide de M. Charles Dawant, ingénieur.

INDICATIONS MÉTÉOROLOGIQUES.

L'hiver de 1879-1880 a été excessivement froid; c'est probablement le plus rigoureux qui ait eu lieu à Smyrne de mémoire d'homme. Les basses températures ont commencé à sévir dans la dernière semaine de décembre. La période hivernale compte un total de 36 jours de gelée (4 en décembre, 17 en janvier, 7 en février et 8 en mars), tandis que l'hiver précédent il n'y avait eu de la gelée que pendant deux jours. Le total pluviométrique observé de novembre 1879 à mars 1880 (cinq mois) a été seulement de 278^{mm}, dont une partie considérable est tombée sous forme de neige et de grésil, surtout dans les montagnes avoisinant Smyrne. La moyenne udométrique de ces cinq mois, pendant l'hiver de 1878-1879, étant de 457^{mm}, on voit que la somme de la pluie tombée pendant l'hiver dernier est inférieure à cette moyenne de plus d'un tiers, soit, exactement, de 179^{mm}. Dans la même période de temps, pendant l'hiver de 1866-1867, le total pluviométrique a été de 345^{mm}, chiffre beaucoup moins élevé que celui de la moyenne précédente. Chose digne de remarque, le grand tremblement de terre de Mételin a eu lieu pendant la sécheresse du mois de mars 1867.

Mai. — Vents d'ouest et de sud jusqu'au 25. Ce jour-là, nord-est modéré pendant trente heures. Ensuite, brises de force moyenne, du sud, de l'ouest et du nord-est, jusqu'à la fin du mois. Dans les derniers jours de mai, deux bonnes averses accompagnées d'orages. Pendant onze jours, en tout, on a noté des coups de tonnerre et des éclairs.

Juin. — Vents des régions sud et ouest. Le 11, forte brise de nord-est pendant quarante-huit heures. Du 13 au 18, vents d'ouest et de sud. Puis, jusqu'au 28, temps normal, c'est-à-dire, pendant le jour, brise de mer, de l'ouest (Imbat), et pendant la nuit, vent de terre, de l'est. Du 28 au 30, vent variable, en partie du nord-est. Pendant quatre jours, quelques coups de ton-

nerre et des éclairs. Une secousse (faible) de tremblement de terre le 10, à $6^h 5^m$ du matin.

Juillet. — Vents variables jusqu'au 18, avec fréquence, de l'ouest et du sud pendant le jour et du nord-est pendant la nuit. Ensuite, fortes brises du nord, avec de courtes interruptions, jusqu'au 23. Puis, nombreux changements de brise jusqu'au 24 (soir); alors, vent de nord-est, inconstant, pendant trente-six heures. Ensuite, brises variables et légères jusqu'au moment du tremblement de terre du 29 (matin). Dans les douze heures qui précédèrent la secousse, faible brise du nord-nord-est au sud-est, constante pendant trois heures (de $1^h 40^m$ à $4^h 40^m$ du matin); mais un vent léger de nord-est s'éleva de nouveau au moment de la grande secousse de $4^h 53^m$ du matin.

Presque de suite après le tremblement de terre, la brise fraîchit et souffla avec violence du nord et du nord-est jusqu'au 31.

On observa du tonnerre et des éclairs du 11 au 17, rien après. Du 18 au 25, huit jours de terribles chaleurs.

Août. — Pendant le jour, brises d'ouest du 31 juillet au 3 août, date de *trois* secousses de tremblement de terre, vers minuit, après trois heures de grand calme. Alors le vent tourna au sud pendant trente-six heures, soufflant assez fortement. Pluie sur certains points du vilayet, Smyrne excepté. Depuis, la brise de jour a toujours été constante de l'ouest et du sud-ouest jusqu'au 25, jour où elle passa au nord jusqu'au 27, à midi, et devint variable ensuite, mais plus fréquente du nord et de l'est, jusqu'à la fin du mois.

Des secousses de tremblement de terre ont été senties continuellement pendant ce mois, mais devenant graduellement plus faibles et moins fréquentes jusqu'au 21. Ce jour-là, à $10^h 42^m$ du soir, survinrent deux ou trois secousses verticales, ressenties aussi, mais plus fortement à Ménémen, ville la plus rapprochée du centre du tremblement de terre du 29 juillet. Depuis le 21 août, on a observé peu de trépidations du sol. Le 31 août, on a noté deux secousses très sensibles, à $5^h 30^m$ et à $9^h 30^m$ du

matin, et le même jour, le soir, vers $8^h 30^m$, deux autres oscillations un peu moins fortes.

Septembre. — Le 2, secousses sensibles de tremblement de terre à $11^h 30^m$ du matin et à $10^h 45^m$ du soir. Le 3, trépidations du sol à $1^h 40^m$ du soir. Les jours suivants, quelques petites secousses.

Ces documents météorologiques sont dus à l'obligeance de M. E. Purser, directeur du chemin de fer d'Aïdin.

L'étude des dates et des heures auxquelles ont eu lieu les nombreux tremblements de terre observés à Smyrne ne donne pas l'occasion de noter une *périodicité* séculaire, annuelle, mensuelle, diurne, nocturne ou horale, en ce qui concerne les manifestations de ces phénomènes.

Tableau météorologique dressé à l'occasion du tremblement de terre survenu le 29 juillet, à 4h 53m du matin

Smyrne. Latitude N., 38°25′38″. Longitude E., 24°48′6″.

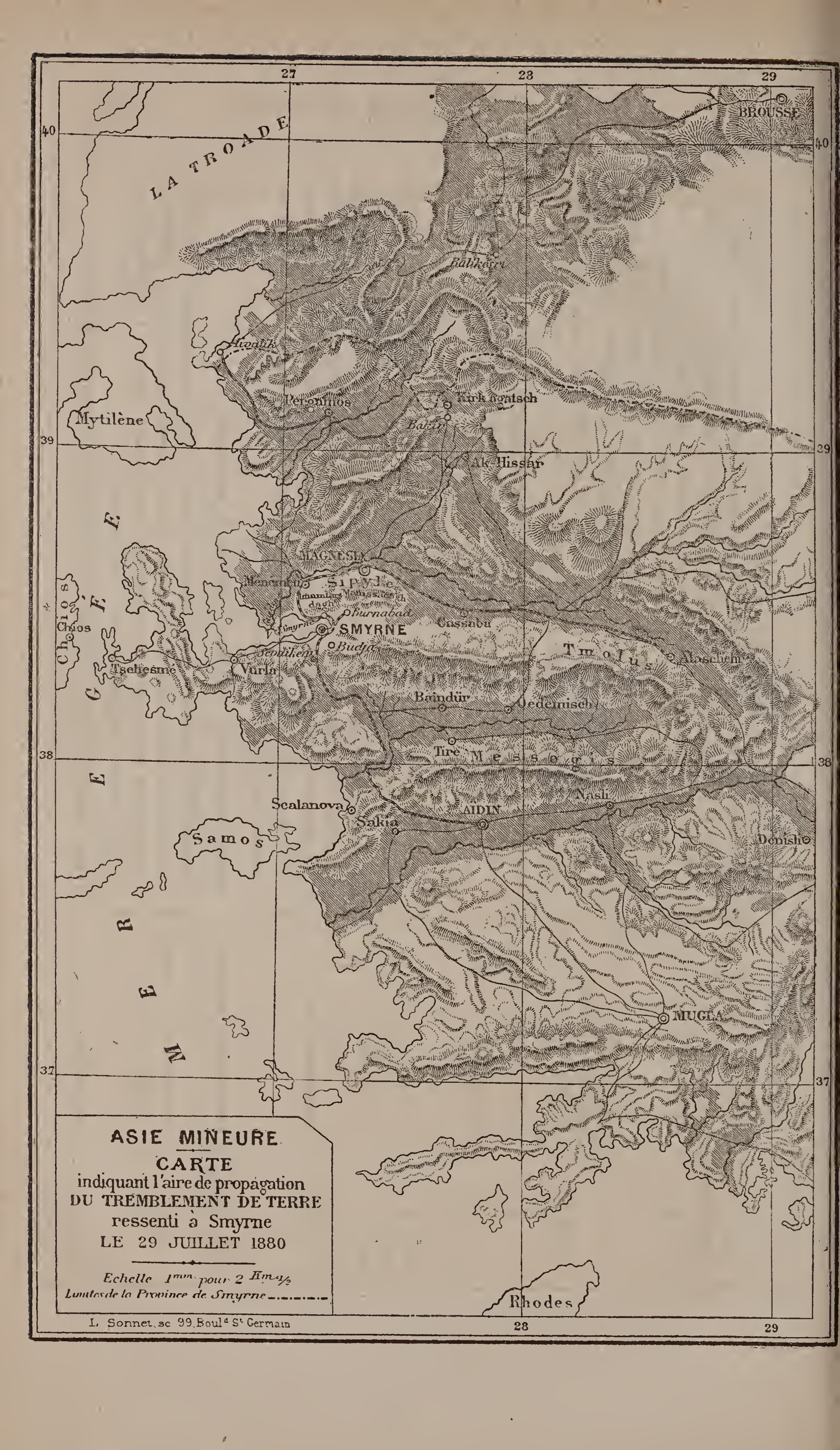
1880.	BAROMÈTRE. Moyenne 8 h. du matin.	BAROMÈTRE. Maxima.	BAROMÈTRE. Minima.	NUAGES. — Hémisph. couv. = 100. Moyennes. 8 h. matin.	NUAGES. Moyennes. Midi.	PLUIE. — Totaux.	ÉVAPORATION. — Totaux.	PUITS. — Totaux.
	1	2	3	4	5	6	7	8
	mm	mm	mm			mm	mm	m
Mai	760,20	766,83	755,95	44	53	70	343	0,889
Juin	760,48	764,69	754,68	12	22	5	484	1,270
Juillet	759,84	763,27	754,53	5	13	1	669	1,753
Août	759,87	763,57	755,45	7	14	0	523	2,083

THERMOMÈTRE CENTIGRADE.

1880.	Boule sèche. Moyennes. Maxima.	Boule sèche. Moyennes. Minima.	Boule sèche. Maxima.	Boule sèche. Minima.	Boule mouillée. Moyennes. Maxima.	Boule mouillée. Moyennes. Minima.	Boule mouillée. Maxima.	Boule mouillée. Minima	Boule sèche. Moyennes. 8 h. du matin.	Boule mouillée. Moyennes. 8 h. du matin.	Boule noire (in vacuo). Moyenne. Maxima.	Boule noire (in vacuo). Maxima.	Eau de puits.
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mai	27,9	14,0	33,2	11,2	19,8	11,8	24,4	7,8	18,2	14,9	57,3	66,1	17,3
Juin	32,5	18,8	37,7	14,0	24,1	15,6	28,3	12,1	24,0	19,3	60,9	66,2	18,7
Juillet	35,3	22,3	41,6	16,6	25,7	17,7	30,8	12,8	25,9	20,5	62,4	67,0	19,6
Août	32,2	19,5	36,9	17,3	24,3	16,0	27,8	12,7	24,0	19,4	61,2	66,6	20,2

Explications.

Colonnes.		
1, 2, 3	BAROMÈTRE	Observations faites à l'aide d'un *baromètre étalon à mercure*, à $4^{m},57$ au-dessus du niveau de la mer ; hauteurs *non corrigées* pour la température, le tube (capillarité), l'échelle et l'altitude. — *La plus basse hauteur*, $754^{mm},53$, eut lieu à 8^{h} du soir le 28 juillet ; le baromètre remonta, à 10^{h} du soir, à $756^{mm},91$, où il était encore peu après le tremblement de terre. La dépression barométrique, de plus en plus accentuée depuis le 25, à 10^{h} du soir ($762^{mm},10$), fit place à une ascension progressive à partir du 31 juillet, à midi ($762^{mm},91$).
4, 5	NUAGES	Chiffres proportionnels *plus accusés, à midi*, en juillet et août, que pendant la même période des années précédentes.
6	PLUIE	Observations *corrigées* d'une hauteur de $0^{m},91$ au-dessus du sol.
7	ÉVAPORATION	Se fait à la surface d'un petit vase de $0^{m},15$ de diamètre, complètement exposé au vent et au soleil. Totaux *corrigés* pour la pluie.
8	PUITS	Le niveau de l'eau du puits est au-dessous de la surface naturelle de la terre, *dans la couche diluvienne* des jardins de Smyrne. Les totaux indiquent le *retrait* ou *baisse* de l'eau pendant les mois chauds.
9, 10, 11, 12	THERMOMÈTRE SEC	Bien exposé au nord et à l'abri du soleil. Les colonnes 9 et 10 renferment les *moyennes* des températures *quotidiennes maxima* et *minima*. Les colonnes 11 et 12 indiquent les températures *mensuelles maxima* et *minima*. La *haute température* 41°,6 C. est survenue le 22 juillet ; avant et après cette date, le thermomètre s'est élevé à 37°,8 C. et plus.
13, 14, 15, 16, 17, 18	THERMOMÈTRE MOUILLÉ	Mêmes exposition et conditions que pour le précédent.
19, 20	THERMOMÈTRE A BOULE NOIRE	Thermomètre à mercure, à boule noire, *dans le vide* et complètement exposé au soleil, sans abri contre aucun vent, à $9^{m},14$ au-dessus du sol. La colonne 19 contient les *moyennes des températures quotidiennes maxima*. La colonne 20 est consacrée aux températures *maxima mensuelles*.
21	EAU DE PUITS	Températures *moyennes mensuelles* de l'eau du puits indiqué à la colonne 8.



27
28
29
40
39
38
37
LA TROADE
BROUSSE
Balikesri
Aivalik
Pergamos
Kirk Agatsch
Bakir
Mytilène
Ak Hissar
MAGNESIA
Menemen
Sipyle
Smyrne
SMYRNE
Burnabad
Budja
Cassaba
Chios
Tschesmé
Vurla
Tmolus
Alaschehr
Baïndür
Oedemisch
Tire
Messogis
Scalanova
Sakia
AIDIN
Nasli
Samos
Denisli
MUGLA
Rhodes
MER ÉGÉE
ASIE MINEURE
CARTE
indiquant l'aire de propagation
DU TREMBLEMENT DE TERRE
ressenti à Smyrne
LE 29 JUILLET 1880
Echelle 1mm pour 2 Km ½
Limites de la Province de Smyrne
L. Sonnet, sc 99, Boul^d St Germain

DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE ET DE LA VIE DE LA LEVURE DE BIÈRE PRIVÉE D'AIR ;

PAR M. DENYS COCHIN.

Dans les causeries familières du laboratoire, il m'est souvent arrivé d'entendre M. Pasteur s'exprimer à peu près en ces termes au sujet des êtres anaérobies en général et de la levûre de bière en particulier :

« Je ne crois pas à la possibilité indéfinie de la vie sans air. La vie sans air me semble comparable à la parthénogénèse. Dans ce dernier phénomène, une femelle fécondée par un mâle donne des femelles qui engendrent spontanément sans accouplement nouveau. Mais la stérilité des femelles des générations successives arrive plus ou moins vite, si la fécondation sexuelle ne recommence. De même, l'oxygène de l'air, après avoir excité directement les cellules des anaérobies, de la levûre par exemple, les rend aptes à se reproduire tout à fait à l'abri de l'air. C'est ce qui constitue à proprement parler le caractère anaérobie. Mais cette faculté de reproduction sans air à la suite de l'excitation sur les premières cellules par l'oxygène de l'air, excitation comparable à celle de la fécondation par les spermatozoïdes, s'éteint après un certain nombre de générations successives de cellules, et, pour raviver la faculté de reproduction des cellules devenues stériles, il faut qu'une excitation nouvelle par l'oxygène ait lieu. Alors peut recommencer la vie sans air, et ainsi de suite. »

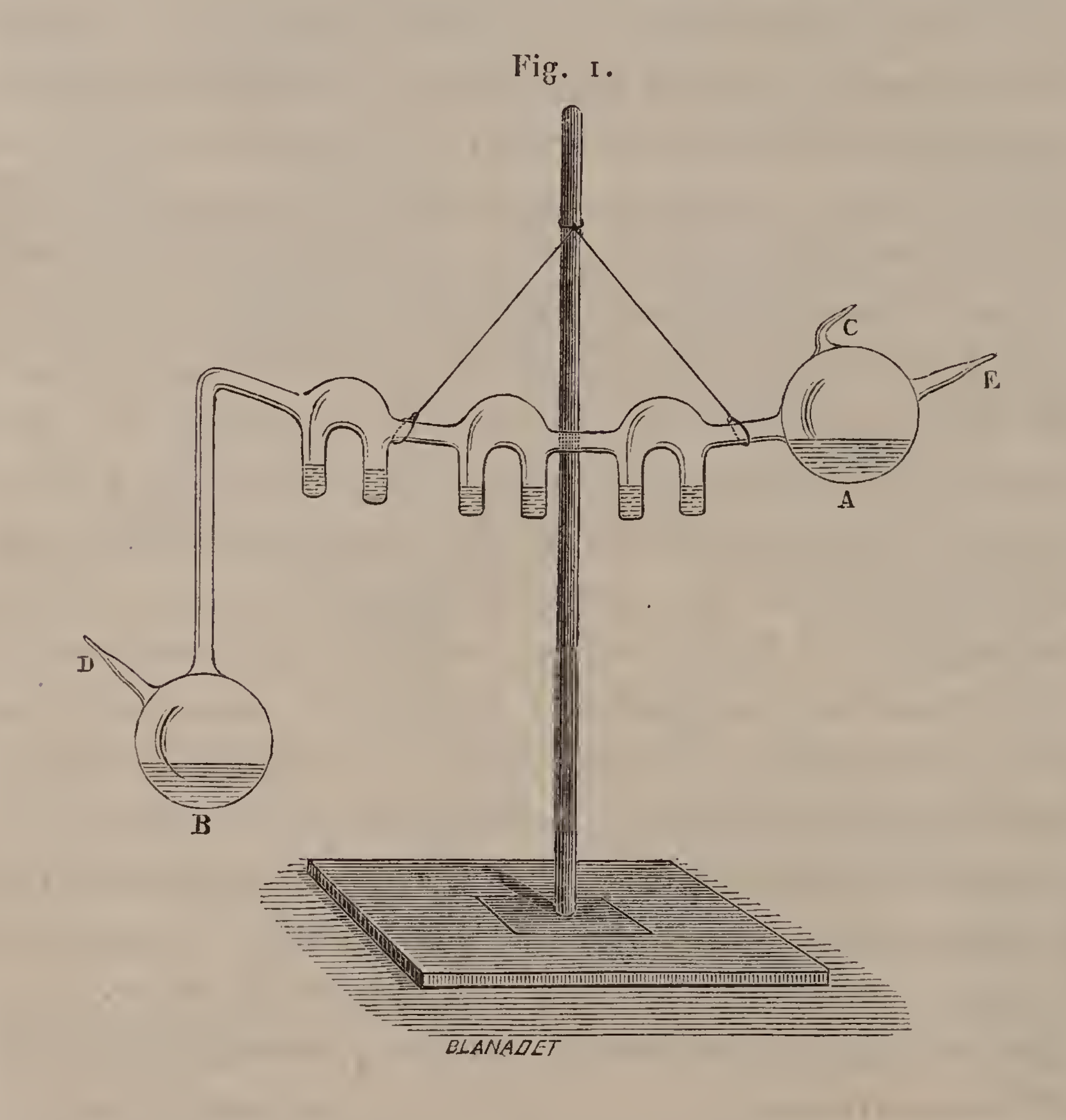
J'ai entrepris de soumettre ces vues préconçues à des expériences directes.

Dans les fermentations effectuées entièrement à l'abri de l'air, la reproduction de la levûre est visiblement gênée. Les cellules nouvelles prennent rapidement l'aspect des

vieilles; quelques-unes affectent des formes monstrueuses. Cependant ces cellules, ensemencées dans un liquide aéré, ne tardent pas à se rajeunir et à bourgeonner. L'expérience suivante a eu pour objet de rechercher si la reproduction de la levûre pouvait être complètement interrompue, faute d'air, et dans quelle mesure l'intervention de l'air était nécessaire au rajeunissement de cet organisme miscroscopique.

Dans l'appareil représenté par la *fig.* 1, la boule A contenait environ 25^{cc} d'eau de levûre sucrée à 6,80 pour 100; les tubes qui suivent contenaient chacun de 12^{cc} à 20^{cc} du même liquide. Dans la boule B on avait introduit

Fig. 1.



par le tube D 60^{cc} d'une solution de potasse à 20 pour 100, pour éviter la pression, grâce à l'absorption de l'acide carbonique. Une trace de semence pure fut introduite par le

tube C; ce tube fut fermé à la lampe, et par le tube E, adapté à la pompe à mercure, on fit le vide aussi complet que possible, en ayant soin, vers la fin de l'opération, de provoquer une longue ébullition des liquides contenus dans l'appareil; enfin l'appareil fut complètement fermé et porté à l'étuve à 30°, le 11 février dernier.

Le 12 février, il y avait développement dans la boule A. Il fut aisé de faire passer une trace de levûre dans le premier tube. Le 13, le liquide de ce tube fermentait. En inclinant l'appareil de façon à lui faire prendre une position presque horizontale, je fis passer une goutte de liquide du premier tube dans le second. Continuant à opérer de la même façon, j'obtins :

Le 14 février, fermentation dans le second tube;

Le 16 février, fermentation dans le troisième;

Le 18 février, fermentation dans le quatrième.

Le cinquième tube fut ensemencé inutilement : aucune fermentation ne se manifesta.

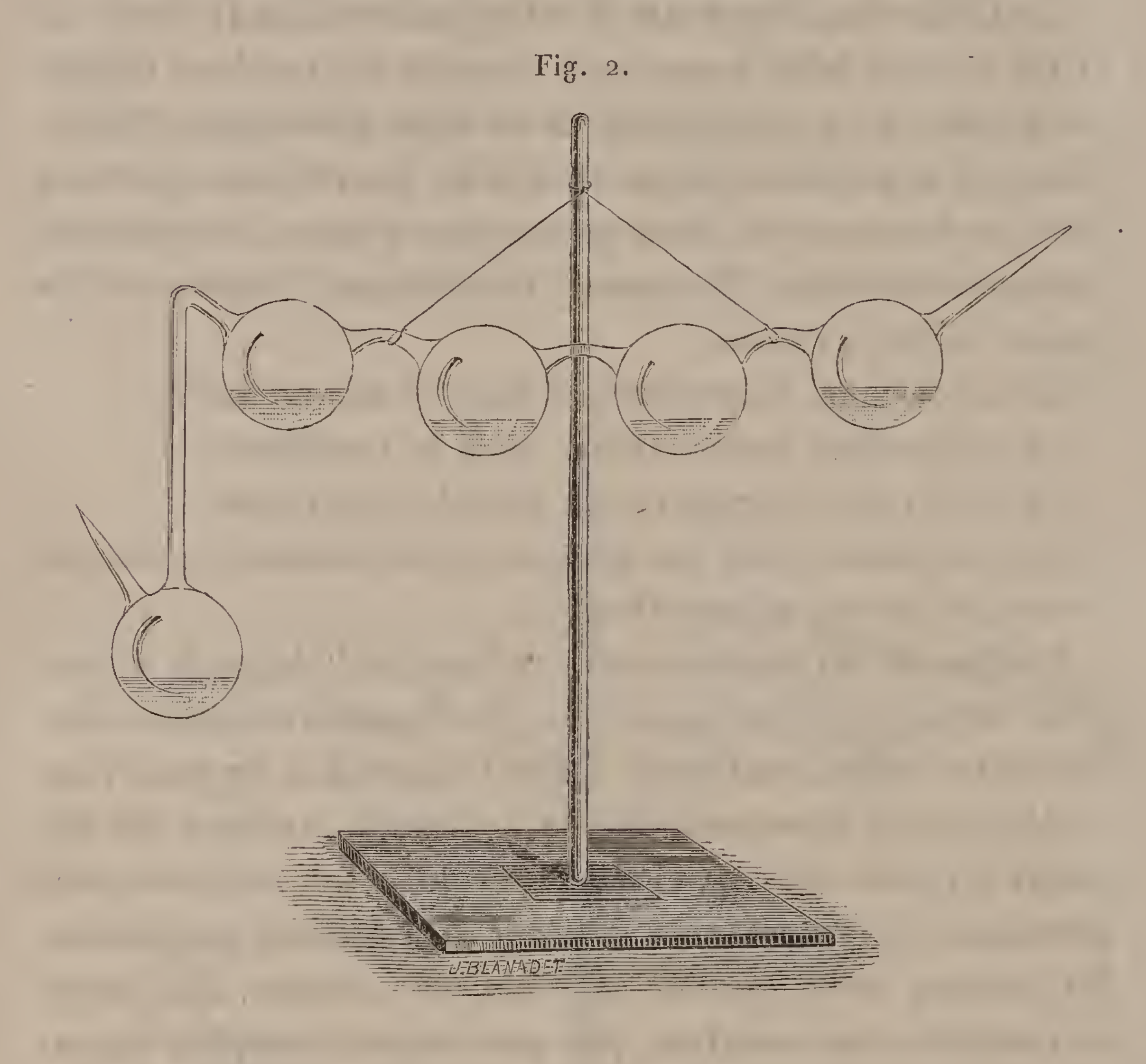
L'appareil fut alors ouvert : le liquide de la boule n'était plus sucré qu'à 1,12 pour 100; les liquides contenus dans les quatre tubes, mélangés, étaient sucrés à 2,07 pour 100.

Ainsi cinq ensemencements successifs avaient été féconds à l'abri de l'air. Cette expérience fut recommencée plusieurs fois, mais sans donner de résultats uniformes. J'ai obtenu trois, quatre, une fois six cultures. J'ai essayé de contrôler ces résultats par une expérience plus rigoureuse.

Il est très difficile, avec l'appareil ci-dessus représenté, de faire passer la semence d'un récipient dans l'autre sans que la semence des précédents vienne s'y mêler. J'ai pu éviter cette cause d'erreur en faisant construire un appareil composé d'une série de boules reliées entre elles par des tubes légèrement étranglés au milieu (*fig.* 2). Quand la seconde boule était ensemencée, je détachais la première au moyen de la lampe d'émailleur, et ainsi de suite.

Ce procédé m'a donné des résultats très constants et tout différents des premiers. Dans la seconde boule s'est produit un développement très lent, et très peu abondant, quoique sensible. Ensemencée le 14 mai, ouverte le 1er juin, elle contenait un petit dépôt de levûre impondérable ; le moût de bière que j'avais employé, primitivement sucré

Fig. 2.



à 7,5 pour 100, ne l'était plus qu'à 6,2 pour 100 ; il y avait environ 0,50 pour 100 d'alcool (104,5 gouttes à 20° au compte-gouttes de M. Duclaux). Ainsi la fermentation avait eu lieu, mais elle avait été très peu active.

Enfin, jamais je n'ai obtenu de développement dans la troisième boule. Cette expérience a été recommencée les 5 mars, 9 avril, 13 avril, 19 avril, en donnant des résultats identiques.

La levûre de bière n'a donc pas la faculté de se repro-

duire indéfiniment à l'abri de l'air. Les expériences qui précèdent permettent, ce me semble, de se représenter nettement le phénomène.

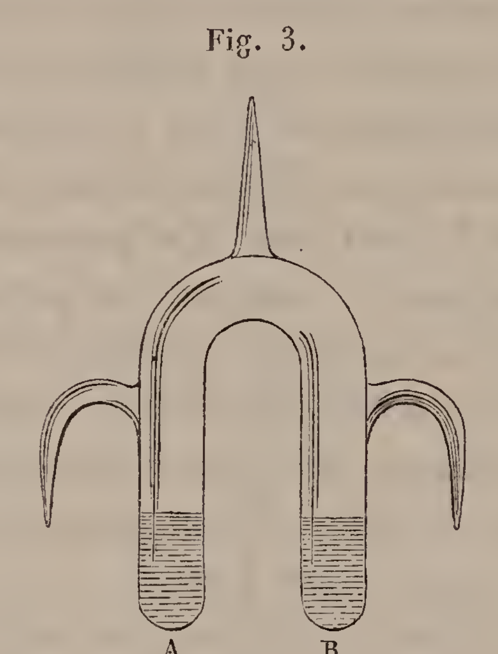
Les vieilles cellules qui ont servi de semences premières et les cellules immédiatement issues de celles-ci sont encore fécondes au bout de sept ou huit jours de vie à l'abri de l'air. Les faits ci-dessus décrits le faisaient supposer. En effet, dans le premier appareil, cinq ensemencements successifs, exécutés pendant une période de huit jours, ont fourni des développements. Mais l'ensemencement ne se faisait pas rigoureusement d'un récipient dans le suivant : pour ensemencer le troisième tube par exemple, on déversait toujours un peu du contenu du premier dans le second; c'était un mélange qui parvenait au troisième, et ainsi de suite. Rien n'empêchait donc quelques cellules de la semence primitive de passer successivement de la boule A jusqu'au troisième ou au quatrième tube. Avec le second appareil on ne court plus le même risque; on ne verse dans la troisième boule que des cellules nées dans la seconde; aussi le troisième ensemencement est toujours infécond. Que faut-il conclure ? C'est que les cellules mères, prises dans une culture aérée et déposées comme semence, dans une culture privée d'air, conservent la propriété de bourgeonner à l'abri de l'air pendant sept ou huit jours, tandis que les cellules filles, issues de celles-ci, au bout d'un nombre de générations limité, et bien avant le délai de huit jours, ont perdu cette propriété et sont inféconde si l'air ne leur est rendu.

Afin de confirmer cette théorie, j'ai voulu, par une expérience directe, prouver la persistance de la vitalité des cellules mères à l'abri de l'air.

Dans un tube à deux branches de la forme usitée au laboratoire de M. Pasteur, j'ai introduit en A (*fig.* 3) de l'eau de levûre ensemencée, en B de l'eau de levûre sucrée. J'ai fait le vide dans l'appareil et je l'ai déposé dans l'étuve à

20°. On sait que l'eau de levûre pure fournit, à l'air, des développements de levûre ; je m'étais préalablement assuré que, dans le vide, aucun développement n'a lieu si le liquide de culture n'est pas sucré. Au bout de quelques jours, je retrouvais donc mon tube à deux branches exactement dans l'état où je l'avais laissé. Je faisais alors passer l'eau de levûre sucrée dans la branche où la semence

Fig. 3.



était en réserve. Cette expérience a été fréquemment répétée, au bout de temps variés et dans des essais successifs et séparés. Après six et même sept jours, j'ai ordinairement obtenu des développements; ce n'est qu'après huit jours que la semence s'est régulièrement montrée inféconde. On remarquera que c'est également au bout de huit jours que les développements ont cessé de se produire dans l'appareil que j'ai décrit en premier lieu.

Ainsi, à l'abri de l'air et en présence du sucre, une cellule de levûre de bière bourgeonne; mais les cellules issues d'elle cessent d'être propres à la reproduction.

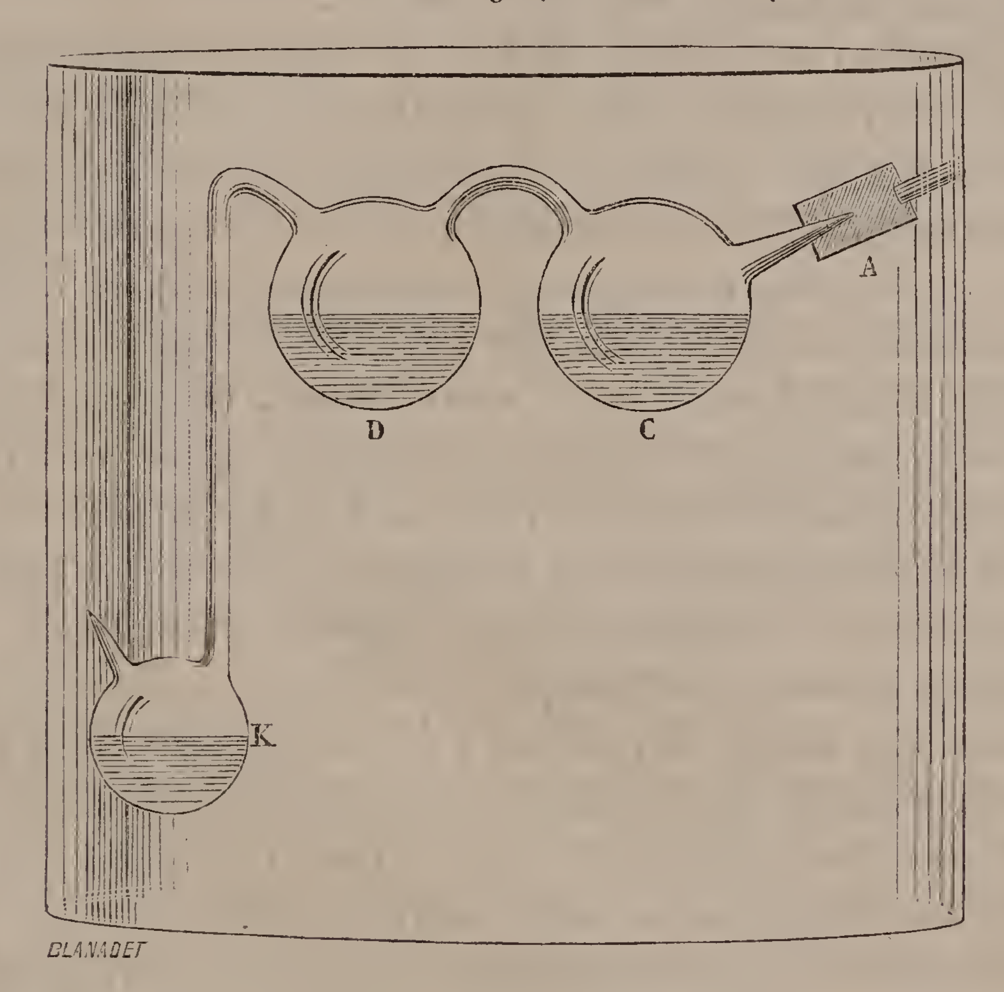
Sont-elles en quelque sorte mort-nées, incapables d'être revivifiées et rendues fécondes? Non : la moindre rentrée d'air leur rendra l'activité vitale, à condition que l'air ne fasse pas que traverser rapidement le liquide de culture et

qu'il séjourne quelque temps en présence de l'organisme engourdi. En voici la preuve.

J'ai obtenu, comme je l'ai dit plus haut, dans mon appareil du second modèle, une fermentation dans la première boule, une fermentation dans la seconde, et le liquide de la troisième n'a jamais fermenté.

Le 18 mai, après avoir ensemencé la troisième boule et détaché la seconde, j'ai adapté au tronçon effilé A un


Fig. 4.



petit tube de caoutchouc très épais, fermé par une courte baguette de verre. J'ai rompu dans le caoutchouc la pointe A (*fig.* 4), et j'ai plongé aussitôt tout l'appareil dans un grand bocal rempli d'un moût en pleine fermentation. Ce procédé m'assurait que l'air rendu à ma semence serait seulement l'air enfermé dans le tube de caoutchouc.

J'ai obtenu ainsi un beau développement de levûre. La boule contenait primitivement 23^{cc} de moût sucré à 7,5

pour 100; lorsque j'ouvris l'appareil le 25 mai, le moût n'était plus sucré qu'à 0,78 pour 100; il contenait 3,50 pour 100 d'alcool, et le poids de la levûre formée était de 0,077. Or, il n'avait été introduit dans l'appareil que 1^{cc} d'air, c'est-à-dire $0^{cc},21$ d'oxygène, lesquels, en se transformant en acide carbonique, n'ont pu dégager que $0^{cal},0'229$.

L'air n'a donc ici qu'une action d'excitation en quelque sorte, et c'est à la décomposition du sucre que la levûre emprunte la chaleur dont elle a besoin.

Cependant cette action de l'air est lente. Un mélange à volumes à peu près égaux de moût de bière ordinaire et d'une solution de potasse à 20 pour 100 absorbe complètement l'oxygène d'une atmosphère confinée, en prenant peu à peu une couleur noirâtre. Cette absorption est loin d'être immédiate : dans les essais que j'ai faits, elle ne commençait pas sensiblement avant deux heures. Cela posé, j'ai répété exactement l'expérience précédente, après avoir fait passer le moût de bière contenu dans la boule D dans la boule K, qui contenait une solution de potasse. La petite quantité d'air introduite dans l'appareil était ainsi, en quelques heures, absorbée par le mélange de moût et de potasse. Cet air ne servait pas à la régénération de la semence, et aucun développement n'eut lieu dans la boule C.

Toutes ces expériences, nous l'avons vu, doivent être exécutées en un temps assez court. En effet, jeunes ou vieilles, nées en présence ou en l'absence de l'air, les cellules ont besoin, pour vivre, soit de l'air, soit du sucre. Des deux éléments, l'un au moins leur est indispensable. Si donc, à l'abri de l'air, on attendait la fin d'une fermentation, si on laissait la levûre privée à la fois d'air et de sucre et soumise à la chaleur de l'étuve, elle ne tarderait pas non seulement à devenir stérile, faute d'oxygène, mais à mourir, et, semée même dans un liquide aéré, elle ne donnerait plus de développement.

Il y a plus : les fermentations faites à l'abri de l'air arrivent rarement à leur terme ; privée d'oxygène, la levûre meurt au sein d'un liquide encore sucré. Dans un tube vide d'air et fermé, laissé à l'étuve du 13 avril au 11 mai, la levûre a été trouvée asphyxiée, bien que, le 11 mai, le moût contînt encore près de 3 pour 100 de sucre et seulement 2 pour 100 d'alcool. A une température plus basse, le vieillissement et la mort paraissent arriver plus lentement. L'expérience a été répétée dans l'étuve à 20°. Un tube fermé le 14 mai, ouvert le 9 juillet, a fourni une semence qui, après une attente de trois jours, a donné un développement. Dans un autre tube fermé le 14 mai, ouvert le 12 juillet, la levûre était morte. Dans ces deux tubes, lors de l'ouverture, le moût était encore très sensiblement sucré.

En résumé, la levûre vit à la fois comme ferment et comme moisissure. Elle est à l'état parfait de moisissure quand elle vit exclusivement aux dépens de l'air et d'un liquide albuminoïde. Elle est à l'état parfait de ferment lorsque, privée d'air et mise en présence du sucre, elle décompose cette substance exothermique. Sa vie, prolongée à l'état de moisissure, ne change en rien ses propriétés. J'ai obtenu cette année huit cultures successives dans l'eau de levûre non sucrée : la levûre de la huitième culture a fait fermenter du moût de bière dans le vide. L'état de ferment, au contraire, conduit, au bout de quelques générations, à l'arrêt complet de la reproduction de la levûre ; mais la moindre trace d'oxygène suffit à la raviver.

LES RÉCEPTEURS PHOTOPHONIQUES DE SÉLÉNIUM;

Par M. Antoine BREGUET.

Cette Note fait suite au Mémoire de M. Bell, publié à la p. 399 de ce Volume. On pourrait reprocher à ce Mémoire de ne pas donner une description suffisamment complète des récepteurs de sélénium : afin de répondre à la curiosité si légitime qui s'attache en ce moment aux travaux de M. Bell, je profiterai des renseignements que j'ai recueillis de la bouche même de l'inventeur, et aussi de l'expérience que j'ai acquise en fabriquant des récepteurs photophoniques, pour revenir sur la description de ces appareils.

Quelles sont, tout d'abord, les conditions que doit remplir le système récepteur du photophone?

Elles sont au nombre de deux :

1° Le sélénium doit offrir à la lumière une surface aussi grande que possible;

2° Le sélénium doit être traversé par le courant électrique de manière à lui offrir une faible résistance.

Or ces deux conditions sont presque contradictoires, comme il est facile de s'en rendre compte. En effet, si l'on considère un poids donné de sélénium, celui-ci présentera une grande surface à la lumière, s'il est façonné en forme de lame excessivement mince; mais alors le courant qui le traverserait dans sa longueur rencontrerait une résistance considérable.

Au contraire, si deux rhéophores de cuivre de même surface que la lame de sélénium la comprimaient entre elles, le courant traverserait le sélénium d'une plaque de cuivre à l'autre, c'est-à-dire sous une épaisseur très faible et, par conséquent, sans rencontrer une résistance sensible; mais, dans ce cas, la surface à impressionner serait réduite à son

minimum, puisque les rhéophores cacheraient toute la surface du sélénium et que sa tranche seule serait exposée au jour.

MM. Bell et Tainter sont pourtant parvenus à réaliser simultanément ces deux conditions de plusieurs manières.

1° *Récepteur plan.* — Il est représenté dans les *fig.* 1 et 2 du Mémoire de M. Bell; elles sont suffisamment expliquées dans le texte. Pour préparer ce récepteur, on renverse la plaque AA (*fig.* 2) sur une feuille de verre couverte d'une légère couche de sélénium maintenu en fusion. Le sélénium se loge dans tous les espaces annulaires (*fig.* 1) compris entre les tiges de la plaque A'A' et les trous de la plaque AA. On est certain alors que, pour passer d'une plaque à l'autre, un courant électrique sera obligé de traverser tous les anneaux de sélénium qui entourent les tiges. La résistance qui s'oppose à son passage est donc par cela même très réduite et la surface du sélénium est grande. Les deux conditions que nous nous étions posées se trouvent donc satisfaites.

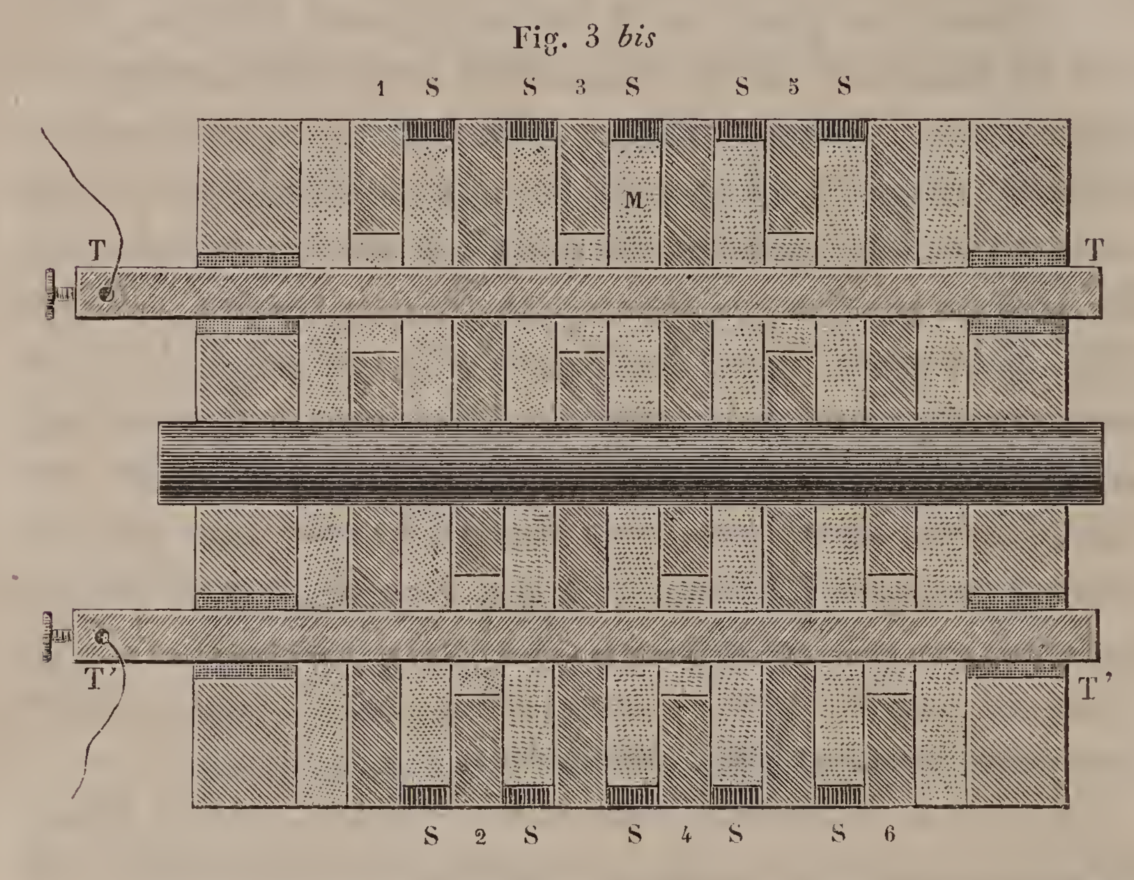
La surface du sélénium est ici les $\frac{11}{100}$ de la surface totale. La résistance de ce récepteur est de 300^{ohms} dans l'obscurité et 150^{ohms} à la lumière. Il faut noter, en outre, que cet appareil n'a pas été employé par M. Bell dans les expériences qu'il a faites à Paris.

2° *Récepteur cylindrique.* — Celui-ci est le plus important de tous; c'est l'organe essentiel du photophone parlant. Il est représenté dans la *fig.* 3 du Mémoire; mais cette figure est presque inintelligible. Cela tient à ce qu'on a voulu y représenter le récepteur réel, qui est composé d'une quarantaine d'éléments. Réduisons le nombre de ces éléments et augmentons leur épaisseur pour les rendre plus distincts; nous aurons la *fig.* 3 *bis*, qui deviendra très claire.

Cette figure représente la coupe, suivant l'axe, d'un récepteur cylindrique de 5 éléments seulement. Il se com-

pose de six disques de laiton 1, 2, 3, 4, 5, 6, et de sept micas M serrés les uns contre les autres par deux pièces métalliques qui forment les bases du cylindre et que deux derniers micas isolent du système. Les disques de mica sont

Fig. 3 *bis*



d'un diamètre un peu plus faible que ceux de laiton, et la différence est comblée par du sélénium SS, qui forme ainsi, tout autour du cylindre, cinq petits anneaux très peu épais en contact avec les disques de laiton.

Tout cet ensemble est percé de part en part d'un trou central, dans lequel on introduit une tige qui sert à fixer le récepteur dans l'axe du réflecteur parabolique.

En outre, chaque disque de laiton est percé de deux trous latéraux, de diamètres inégaux, par lesquels ils sont enfilés sur deux rhéophores cylindriques T et T', comme l'indique la figure. Le disque n° 1 est forcé sur la tige T', qu'il touche par conséquent; mais la tige T passe à travers le grand trou de ce disque et ne le touche pas. Il en est de même de tous les disques impairs, et la figure montre clairement que c'est le contraire pour les disques pairs.

Ainsi les disques de laiton pairs sont tous en communication avec l'un des rhéophores T et les disques impairs, avec l'autre T', qui, tous les deux, sont attachés au fil conducteur de la pile (6 éléments Leclanché). De cette manière le courant parcourt en *quantité* tous les anneaux de sélénium et ne rencontre par là qu'une résistance extrêmement faible, tandis que la surface du sélénium (qui est ici les $\frac{60}{100}$ de celle du cylindre) est considérable. Ce sont précisément les conditions qu'il fallait réaliser.

Le récepteur cylindrique qui a servi dans les expériences de Paris avait environ $0^{m},03$ de diamètre sur $0^{m},10$ de longueur. Sa résistance était de 600^{ohms}.

3° *Second récepteur plan.* — Il existe un autre récepteur plan plus simple encore que celui qui est décrit dans le Mémoire.

On comprendra très aisément en quoi il consiste si l'on imagine que le récepteur cylindrique a été ouvert suivant une de ses génératrices et développé sur un plan.

En effet, pour le construire, on commence par découper une série de lames rectangulaires de cuivre et de mica que l'on empile les unes sur les autres comme si l'on voulait en faire un condensateur. Les lames de cuivre sont donc reliées métalliquement entre elles de deux en deux. Toutes ces lames sont ensuite posées de champ sur une surface plane, et, comme on a eu soin de donner au mica une hauteur plus petite que celle du cuivre, il en résulte que les lames de cuivre comprennent entre elles, à leur partie supérieure, un petit espace prismatique vide. C'est justement cet espace que doit combler le sélénium, et l'on opère pour cela comme il a été dit à propos du récepteur cylindrique.

Cet appareil, ainsi construit, est le seul récepteur plan dont M. Bell se soit servi dans ses expériences de Paris. Sa surface était un carré d'environ $0^{m},06$ de côté ; sa résistance était de 6000^{ohms}.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES DU FULMINATE DE MERCURE ;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

---

1. L'Académie se rappelle qu'elle m'a fait l'honneur de me désigner, il y a quelques années, au choix du Ministre de la Guerre, pour faire partie du Comité consultatif des Poudres et Salpêtres. Peut-être les recherches théoriques et pratiques que j'avais eu occasion de faire sur les matières explosives pendant le siège de Paris n'étaient-elles pas étrangères à cette désignation. Les problèmes théoriques en particulier, relatifs aux nouvelles substances explosives, telles que les picrates, la nitroglycérine, la dynamite Nobel, la poudre-coton, etc., n'avaient guère été posés avant mes premières publications : *Sur la force de la poudre et des substances explosives* (1). Ils ont pris un intérêt de plus en plus vif, par suite des applications croissantes de ces nouveaux composés aux travaux pyrotechniques.

L'appui donné par l'Académie à cet ordre de recherches n'est pas demeuré stérile. En effet, le Ministre de la Guerre a institué récemment, sous la présidence de l'un des auteurs du présent Mémoire, une Commission des substances explosives, destinée à en approfondir l'examen scientifique. Cette Commission a entrepris de passer en revue les composés explosifs les plus importants, tels que la nitroglycérine, le coton-poudre et les picrates, spécialement étudiés par MM. Sarrau et Vieille dans des travaux bien connus du monde scientifique, le fulminate de mercure, le nitrate de diazobenzol, etc., etc. On va exposer les résultats obtenus sur le fulminate de mercure.

2. Le fulminate de mercure est l'un des types les plus

(1) Première édition, janvier 1871; deuxième édition, 1872; chez Gauthier-Villars.

parfaits des matières brisantes; il joue le principal rôle dans la fabrication des amorces, comme dans la détonation proprement dite de la poudre-coton et de la dynamite. Au point de vue de la théorie, aussi bien que des applications, son étude présente la plus grande importance. Cependant l'examen scientifique de ses propriétés explosives n'a guère été entrepris jusqu'à présent, soit à cause des dangers que présente le maniement de cette substance, soit en raison de la date toute récente à laquelle les questions théoriques relatives aux nouvelles matières explosives ont été soulevées pour la première fois.

Nous avons déterminé dans nos expériences :

1° La nature des produits de l'explosion du fulminate, nature qui avait été soupçonnée plutôt que reconnue par des analyses exactes; elle joue un rôle essentiel dans l'interprétation des effets explosifs de la matière;

2° La chaleur dégagée pendant l'explosion du fulminate pur; on en conclut sa chaleur de formation et une certaine mesure de ses effets explosifs;

3° La densité du fulminate de mercure;

4° La pression développée pendant l'explosion en vase clos, dans des conditions diverses de volume des capacités enveloppantes, et de contact entre leurs parois et le corps explosif.

L'ensemble de ces résultats fournit des notions plus précises sur les effets explosifs du fulminate de mercure, et il permet de rendre compte des caractères propres de la détonation de cette substance. Exposons les faits.

3. Le fulminate employé dans les expériences a été extrait des capsules réglementaires usitées dans le Service du Génie. Ces capsules renferment $1^{gr},5$ de fulminate de mercure et sont fabriquées à l'Ecole d'Arras.

$3^{gr},502$ de ce fulminate, séchés dans une étuve à 50°, ont perdu seulement $0^{gr},002$ en trois heures et demie. Ce fulminate pouvait donc être regardé comme sec.

Il a fourni à l'analyse :

	Expérience.		Théorie ($C^4Az^2Hg^2O^4$).
Hg (1).....	71,30	Hg.....	70,40
CO (2).....	19,40	CO.....	19,75
Az (2).....	9,60	Az.....	9,85
H (3).....	0,04		100,00
	100,34		

Le léger excès de mercure que présentent ces analyses résulte d'un peu de métal libre, mélangé mécaniquement avec le fulminate, et que l'on peut manifester en mettant le corps en suspension dans l'acide chlorhydrique.

4. *Gaz dégagés.* — L'explosion du fulminate a été déterminée dans l'intérieur d'une éprouvette d'acier ; 3^{gr} de fulminate étant disposés dans une petite cartouche de papier d'étain, suspendue au centre. L'inflammation a lieu en portant à l'incandescence, au moyen d'un courant électrique, un fil métallique fin qui traverse la cartouche. L'éprouvette avait été remplie à l'avance d'azote pur et sec, sous une pression et à une température rigoureusement connues. Après l'explosion, on a mesuré le volume des gaz produits et l'on en a fait l'analyse exacte. Dans cinq essais on a obtenu des nombres qui ont varié entre 230^{cc} et 238^{cc}, en moyenne 234^{cc},2 pour 1^{gr} de fulminate : la théorie indique 235^{cc},8 . Ces gaz renfermaient sur 100^{vol} :

CyH + CO^2......	0,15	
CO.............	65,70	Rapport : 2,04.
Az.............	32,28	
H..............	1,87	(4).

(1) Dosé sous forme de sulfure, après attaque par l'acide chlorhydrique additionné d'un peu de chlorate de potasse.

(2) Déterminé en volume, après explosion en vase clos.

(3) Même remarque. Cet hydrogène est probablement accidentel, c'est-à-dire qu'il paraît provenir des matières grasses employées pour lubrifier les joints du vase.

(4) Accidentel. Voir plus haut.

Il résulte de ces données que le fulminate se décompose, suivant une réaction très simple, en oxyde de carbone, azote et mercure :

$$C^4Az^2Hg^2O^4 = 2C^2O^2 + Az^2 + Hg^2.$$

$1^{éq}$ (284^{gr}) fournit $66^{lit},7$ de gaz (à 0° et 760^{mm}). D'après cette relation, la détonation du fulminate ne produit aucun composé susceptible d'une dissociation notable [1] dans les conditions d'expériences; par suite, aucune combinaison graduelle, susceptible de modérer la détente des gaz et de diminuer la violence du choc initial, ne peut avoir lieu pendant la période du refroidissement : ce qui explique la brusquerie de l'explosion. Elle serait plus brusque encore, si la condensation de la vapeur du mercure ne venait, vers la fin du refroidissement, apporter quelque tempérament. En tout cas, la nature des produits explique le caractère du choc explosif.

5. *Chaleur produite.* — Les expériences précédentes ont été faites en tenant l'éprouvette d'acier plongée dans un calorimètre plein d'eau, de façon à mesurer simultanément la chaleur développée, dans les conditions mêmes de la décomposition analysée. On a trouvé pour 1^{gr}: $403^{cal},5$ (moyenne de cinq essais concordants); ce nombre doit être accru de $\frac{1}{80}$, pour tenir compte du mercure mécaniquement mélangé (*voir* plus haut). On a ainsi pour 284^{gr} : $+116^{Cal},0$ à volume constant; ou $+114^{Cal},5$ à pression constante. Cette quantité de chaleur serait capable de porter les produits, tous amenés à l'état gazeux, jusque vers 4200°.

6. *Chaleur de formation.* — Il est facile de tirer de là la

---

(1) On néglige ici les traces de dissociation que l'oxyde de carbone manifeste au rouge, d'après M. H. Sainte-Claire Deville, et en vertu desquelles il engendre des quantités à peine perceptibles de carbone et d'acide carbonique.

chaleur de formation du fulminate de mercure, depuis ses éléments :

$$C^4(\text{diamant}) + Az^2 + O^4 + Hg^2\text{liq}$$
$$= C^4Az^2Hg^2O^4, \text{ absorbe : } 51,6 - 114,5 = -62,9.$$

Cette quantité est négative, comme on devait s'y attendre. La chaleur dégagée dans la décomposition du fulminate résulte donc de deux causes, savoir : la séparation des éléments et la combustion simultanée du carbone par l'oxygène, laquelle produit de l'oxyde de carbone.

Tels sont les résultats obtenus en vase clos et dans une atmosphère d'azote.

Au contact de l'air, ou dans un vase qui renferme ce gaz, il se forme de l'acide carbonique, par suite de la combustion totale ou partielle de l'oxyde de carbone; celle-ci dégage : $+136^{Cal},4$; ce qui fait en tout $+250^{Cal},9$, la combustion étant supposée totale et opérée à pression constante. Mais cette quantité de chaleur supplémentaire n'intervient pas dans les effets du choc initial, parce qu'elle résulte d'une combustion consécutive.

Le contraire a lieu lorsqu'on mélange le fulminate avec du chlorate de potasse, ou avec de l'azotate : ce qui a également pour effet de transformer l'oxyde de carbone en acide carbonique, avec un dégagement de chaleur qui s'élève, à pression constante, à $+258,2$ avec le chlorate :

$$C^4Az^2Hg^2O^4 + \tfrac{2}{3}(ClO^6K) = 2\,C^2O^4 + Az^2 + Hg^2 + \tfrac{2}{3}KCl,$$

et à $+229,4$ avec l'azotate :

$$C^4Az^2Hg^2O^4 + \tfrac{4}{5}(AzO^6K) = \tfrac{4}{5}CO^3K + 3\tfrac{1}{5}CO^2 + 2\tfrac{4}{5}Az + Hg^2.$$

Le dégagement de chaleur est alors double de celui que produit le fulminate pur; mais le choc initial est tempéré ici par des phénomènes de dissociation, dus à l'acide carbonique, et qui rendent ces poudres mélangées moins brusques dans leurs effets. La température développée est réduite en

outre par la répartition de la chaleur entre des masses de produits plus considérables.

7. *Densité.* — L'évaluation des pressions exercées au contact par le fulminate exigeant la connaissance de sa densité, nous l'avons mesurée et trouvée égale à 4,42.

8. *Tensions développées en vase clos.* — Les pressions développées ont été mesurées dans une éprouvette spéciale avec les manomètres à écrasement, dits *crusher,* que l'artillerie de marine française met en œuvre pour la mesure des pressions dans l'intérieur des bouches à feu. Cette éprouvette est la même que MM. Sarrau et Vieille ont employée dans leurs belles recherches sur le coton-poudre. C'est une éprouvette en acier doux, de $0^{m},022$ de diamètre intérieur, d'une épaisseur égale au calibre et d'une capacité de $24^{cc},3$. L'éprouvette est munie à l'une de ses extrémités d'un bouchon renfermant l'appareil *crusher,* qui sert à la mesure des pressions; l'autre extrémité est fermée par un bouchon, portant le dispositif de mise de feu. Pour éviter toute action locale au contact du métal, la charge a été suspendue au milieu de l'éprouvette, sous la forme d'une cartouche cylindrique, de figure semblable à la capacité intérieure. Un fil de fer fin, susceptible d'être porté au rouge par l'électricité, traverse la cartouche.

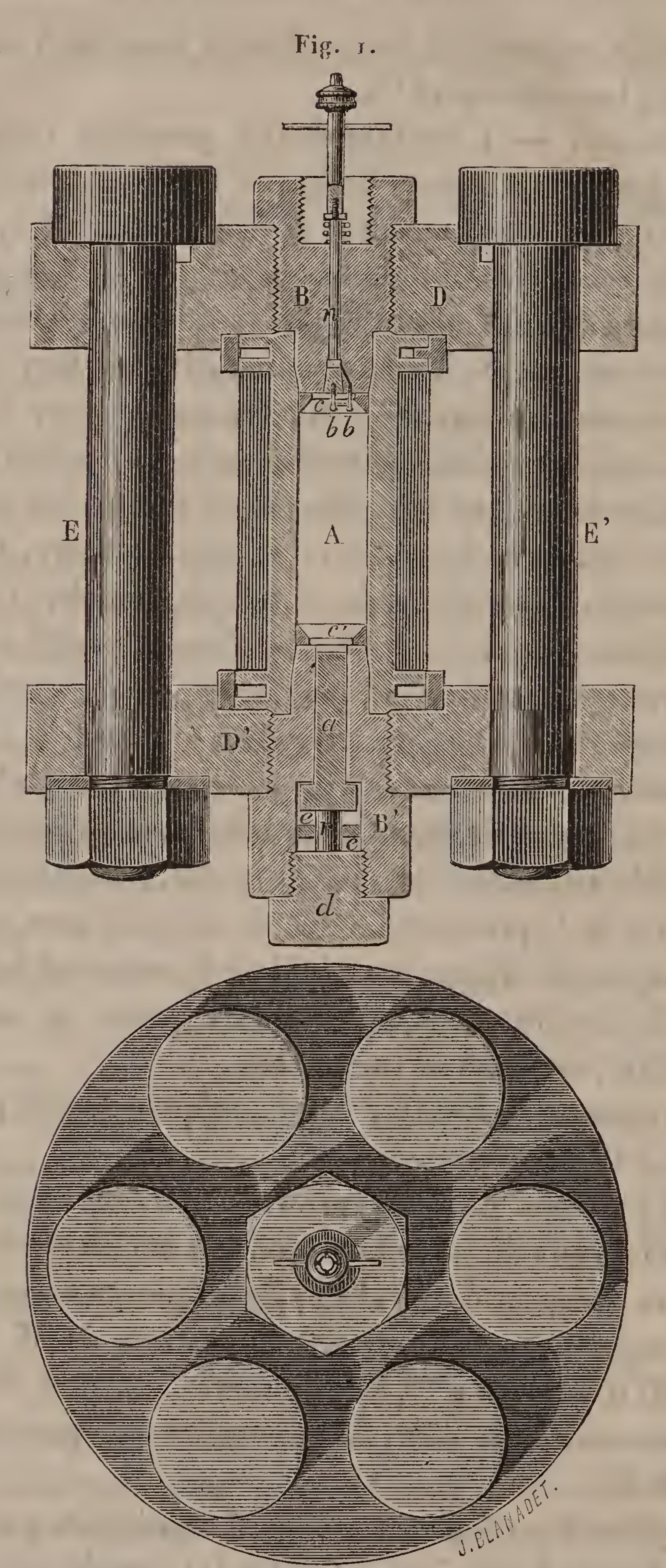
Il est nécessaire d'entrer dans quelques détails pour l'intelligence des expériences.

Voici le dessin de cette éprouvette, fréquemment usitée dans les travaux de la Commission des matières explosives.

Elle se compose d'un tube cylindrique en acier doux A, fretté extérieurement, suivant le système de M. Schultz, par un fil d'acier de $0^{mm},8$ de diamètre, enroulé sur le tube, sous une tension de 35^{kg}. Le frettage se compose de quinze rangs de fil.

Le cylindre est fermé à ses deux extrémités par les bouchons d'acier B, B′, le joint entre les bouchons et le tube étant obtenu par des obturateurs annulaires en cuivre rouge

Fig. 1.



Éprouvette manométrique.

c, c'. Les bouchons sont vissés dans deux disques de fer forgé D, D′, réunis eux-mêmes par six boulons E, E′.

L'inflammation de la charge est obtenue par l'incandescence électrique d'un fil métallique tendu entre deux bornes b, b; l'une de celles-ci est fixée sur le bouchon, l'autre sur une tige métallique centrale n qui traverse le bouchon, dont elle est isolée par l'interposition d'une mince couche de gomme laque.

L'appareil *crusher* a été, comme on sait, proposé et appliqué en 1871, par M. le capitaine Nobel, en Angleterre, dans ses recherches sur la combustion de la poudre. Il est ajusté au bouchon B′. Il se compose d'un piston a en acier trempé, mobile à frottement doux dans un canal percé dans l'axe du bouchon. Un cylindre en cuivre rouge r, de $0^m,008$ de diamètre et de $0^m,013$ de hauteur, est dressé entre la tête du piston et un tampon vissé dans le bouchon.

Dans la méthode de tarage adoptée par l'artillerie de la marine, on écrase les cylindres sous des poids agissant sans vitesse initiale et on mesure les hauteurs réduites des cylindres écrasés. On en déduit par interpolation une Table, établissant les relations empiriques entre ces hauteurs h, dites *hauteurs restantes*, et les poids T correspondants, P désignant la pression maximum développée dans une expérience, ω la surface de base du piston, on calcule P par la relation $P\omega = T$. Pour maintenir la pression dans les limites de la Table de tarage, il suffit de faire varier la base du piston.

On compare les résultats, obtenus en introduisant dans une même chambre des poids croissants de matière explosive. Le rapport du poids de l'explosif au volume intérieur de l'éprouvette est ce qu'on appelle la *densité de chargement*.

Cela posé, voici les résultats de nos expériences sur le fulminate de mercure :

Densité du chargement.	Poids du fulminate.	Pression en kilogrammes par centimètre carré.
0,1	gr 2,43	477
0,2	4,86	1730
0,3	7,39	2697
0,4	9,72	4272 (1)

Dans la dernière expérience, le piston inférieur a été trouvé cassé en trois morceaux, sans qu'il y ait eu cependant fuite des gaz. En même temps l'obturateur de cuivre s'était écoulé sous forme de feuille mince, dans l'intervalle annulaire de $\frac{1}{100}$ de millimètre existant entre le piston et le canal concentrique. Ces phénomènes sont caractéristiques de la brusquerie de la décomposition par détonation.

Mais, si les actions locales sont plus violentes avec le fulminate qu'avec les matières explosives ordinaires, il ne faudrait pas en conclure que les pressions moyennes, développées sous une densité donnée de chargement, soient plus grandes. Loin de là : la poudre-coton, par exemple, a fourni à MM. Sarrau et Vieille, dans des conditions comparables aux précédentes, des pressions moyennes à peu près doubles, soit, pour la densité de chargement 0,1 : 1085^{kg} ; pour 0,2 : 3120^{kg} ; pour 0,3 : 5575^{kg} ; pour 0,4 : 8745^{kg}.

Le sens de ces relations est d'ailleurs d'accord avec les données concernant les quantités de chaleur et les volumes des gaz produits par les deux explosifs.

9. Ce ne sont, en général, ni le volume des gaz dégagés ni la quantité de chaleur produite qui impriment au fulminate son caractère propre et ses avantages spécifiques. En effet, il est surpassé, sous ce double rapport, par la plupart des poudres explosives. La pression développée sous une densité de chargement donnée est moindre aussi, comme on vient de le dire, pour le fulminate de mercure que pour la

(1) Un calcul fondé sur la loi de Mariotte, supposée applicable dans de telles conditions, aurait indiqué une pression moitié moindre : 2070^{atm}.

poudre-coton, et à peu près la même que pour la dynamite à 75 pour 100, c'est-à-dire inférieure à la nitroglycérine pure.

La supériorité de puissance du fulminate se manifeste surtout dans les actions exercées au contact, et elle tient à trois causes, savoir : la presque instantanéité de la décomposition de ce corps par simple inflammation; l'absence presque totale de dissociation des produits; enfin la grande densité de la matière. En raison de ces conditions, les produits définitifs de la réaction semblent formés tout d'abord, avant que la matière ait eu le temps de prendre un volume notablement supérieur à celui qu'elle occupait dans son état solide primitif. Si donc le fulminate détone dans un récipient, au contact de la paroi même, il développe sur celle-ci, au premier moment, une pression instantanée n'ayant aucun rapport avec la pression moyenne, réglée par la capacité du récipient. Nous avons essayé d'évaluer la pression développée au contact dans ces conditions, en nous appuyant sur ce fait d'expérience, que les courbes représentatives des tensions en vase clos, pour les matières explosives connues, tendent rapidement vers une asymptote. Cela étant admis, le fulminate, sous sa densité absolue de 4,42, développerait au contact une pression de 48000^{atm}; tandis que la poudre-coton comprimée sous la densité 1,1, telle qu'elle est employée pour les usages militaires, développerait au contact seulement 24000^{atm}. Un calcul semblable montre qu'aucune matière explosive connue ne donne au contact une pression instantanée comparable à celle du fulminate. Sans insister plus qu'il ne convient sur ces chiffres, il nous a paru cependant utile de les signaler, parce qu'ils indiquent le sens général des phénomènes.

La supériorité des effets dus au choc explosif du fulminate s'explique par cette circonstance, jointe à l'absence de dissociation : rien ne résiste au contact direct de cet agent.

Dans une expérience, le fulminate avait été déposé sur le fond d'une bombe calorimétrique en acier, la pression moyenne ayant été calculée à l'avance, de façon à ne pas surpasser 50^{atm}. Cependant la cuvette en acier fut emboutie sur toute la surface occupée par la charge, dont les contours se trouvèrent imprimés sur le métal.

10. On sait que le fulminate de mercure est éminemment apte à déterminer cette propagation presque instantanée de la déflagration, si distincte de l'inflammation proprement dite, et qui est indispensable pour permettre à la dynamite et à la poudre-coton comprimée de développer toute leur puissance. L'un de nous a donné ailleurs la théorie générale de ces effets caractéristiques, théorie qui rattache à la violence du choc initial la brusquerie des décompositions consécutives, ainsi que la grandeur des pressions exercées au contact pendant le cours de ces décompositions (*Sur la force de la poudre*, p. 165-166; 2e édit., 1872). Les faits qui viennent d'être exposés complètent cette théorie et montrent pourquoi le fulminate de mercure est particulièrement propre à provoquer les détonations proprement dites des autres matières explosives.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXI (5e SÉRIE).

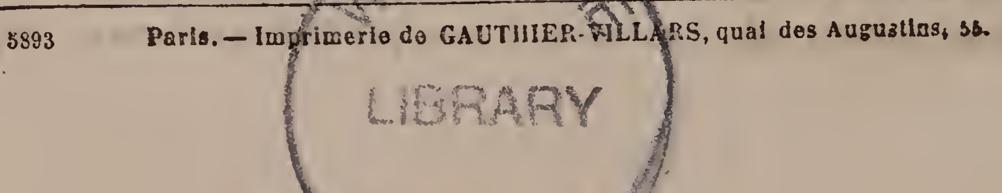
Pages.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXI (5e SÉRIE).

PLANCHES.

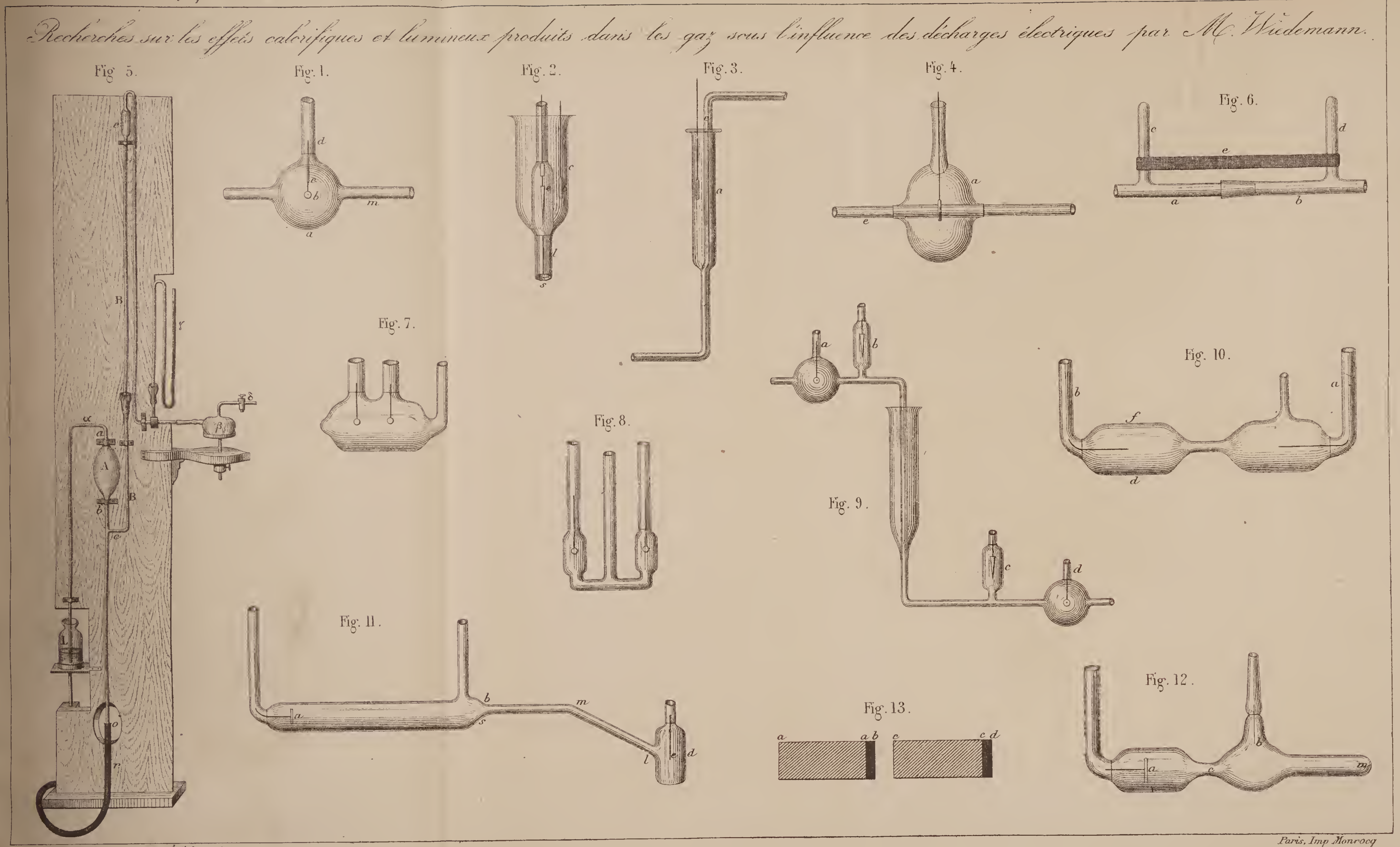
Pl. I. — Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique dans les gaz.

Pl. II. — Recherches sur les effets calorifiques et lumineux produits dans les gaz sous l'influence des décharges électriques.



5893 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

Recherches sur les effets calorifiques et lumineux produits dans les gaz sous l'influence des décharges électriques par M. Wiedemann.



Gravé par L. Sonnet, 99, Boul.d St Germain. *Paris, Imp. Monrocq*